PROF. DR.-ING. JAROSLAV MILBAUER

anxa
2712
-518

Chemische Tonungs-Methoden

13. BAND

A. DEVENTER

PHOTOFREUND-BÜCHEREI

2.-

© Raymond Pettibon

RESEARCH LIBRARY
THE GETTY RESEARCH INSTITUTE

JOHN MOORE ANDREAS COLOR CHEMISTRY LIBRARY FOUNDATION

Photofreund Bücherei

Herausgegeben von Fr. W. Frerk

Band 13

Chemische Tonungsmethoden

von

Prof. Dr.-Jng. Jaroslav Milbauer

Verlag Guido Hackebeil A.-G., Berlin

Photofreund-Bücherei

Herausgegeben von Fr. Willy Frerk

1. Rezepthandbuch des Amateur-Photographen
Von Prof. Dr. P. V. Neugebauer. 3. vermehrte und verbesserte Auflage. Preis RM 2.80, Halbleinen RM 3.80

2. Bildmäßige Landschaftsphotographie
Von Maximilian v. Karnitschnigg. 2. durchgesehene und verbesserte Auflage. Preis RM 2.50, Halbleinen RM 3.50

3. Der Bromöldruck und Umdruck
Von Eugen Guttmann. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Preis RM 2.–, Halbleinen RM 3.–

4. Hilfstafeln für Photographie
Von Prof. Dr. P. V. Neugebauer. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Preis RM 1.80, Halbleinen RM 2.80

5. Die Freude am Bilde
Beiträge zur Wahl und Gestaltung von Motiven an schönen und trüben Tagen.
Von Prof. Dr. Roeder. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Preis RM 4.25, Halbleinen RM 5.25

6. Das Arbeiten mit Filmen
Von Hans Schmidt. 2. vermehrte und verbesserte Auflage Preis RM 4.50, Halbleinen RM 5.50

7. Die Fehler im Negativ und Positiv
Von Prof. Dr. P. V. Neugebauer. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Preis RM 1.75, Halbleinen RM 2.75

Photofreund-Bücherei

Herausgegeben von Fr. Willy Frerk

8. Der Kino-Amateur

Von Fr. Willy Frerk. 2. vermehrte und verbesserte Auflage (im Druck). Preis etwa RM 6.—, Halbleinen etwa RM 8.—

9. Die verschiedenen Entwicklungsmethoden

Von Ch. Duvivier. Preis RM 1.—

10. Naturaufnahmen

Anleitung zur Herstellung von Natururkunden. Von Friedrich Kantak. Preis RM 3.50, Halbleinen RM 4.50

11. Photographie bei Nacht

Von Dr. Hans Böhm. Kameraarbeit ohne Tageslicht im Freien und im Heim, im Theater und im Ballsaal, mit elektrischem Licht, Scheinwerfer, Blitzlicht, mit lichtstärkster und lichtschwacher Optik. Mit 66 Abbildungen. Preis RM 3.50, Halbleinen RM 4.50

12. Bildhafte Alpine Photographie

Betrachtungen über bildmäßige Darstellung des Gebirges. Von Stefan Jasieński. Mit 27 Textabbildungen und 20 Tafeln nach Aufnahmen des Verfassers. Preis RM 3.—, Halbleinen RM 4.—

13. Chemische Tonungsmethoden

Von Prof. Dr.-Ing. Jaroslav Milbauer.

14. Der Schmalfilmer

Praktisches Arbeiten mit Schmal- und Klein-Kinofilmen. Von Fr. Willy Frerk. Preis RM 2.50, Halbleinen RM 3.50

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung, vorbehalten
Copyright 1929 by Guido Hackebeil A.-G., Berlin SW 48

MADE AND PRINTED
IN GERMANY

Druck: Guido Hackebeil A.-G., Berlin SW 48

THE GETTY RESEARCH
INSTITUTE LIBRARY

Vorwort des Herausgebers.

Im allgemeinen ist das Ergebnis der photographischen Arbeit des Amateurs das schwarze bzw. blauschwarze Bild, wie es der Bromsilber- und Chlorbromsilberprozeß liefert. Daß dieser Ton kalt wirkt und sich nicht für alle Sujets eignet, empfand der Amateur bald ebenso wie der Berufsphotograph. Man suchte deshalb nach Methoden, diesen schwarzen Ton wärmer zu gestalten. Die Untersuchungen und Vorschriften hat Prof. Dr. Milbauer in diesem Buch zusammengestellt, und ich glaube deshalb damit dem Wunsche der Amateure zu entsprechen, die die chemischen Tonungsmethoden gern gesammelt zur Verfügung haben wollten.

Berlin, im April 1929.

Fr. Willy Frerk.

Vorwort des Verfassers.

Die photographische Literatur enthält wertvolle Behandlungen unseres Themas teils in Zeitschriften (so vor allem die interessanten Beobachtungen von Namias, Lumière und Seyewetz u. a.), teils in Monographien, von denen besonders folgende anzuführen sind:

Sedlaczek: Die Tonungsverfahren von Entwickelungspapieren. 2. Aufl. 1923.

Winthrope-Somerville: Toning Bromides and Lantern Slides. 2. Aufl. 1907.

Da ich seit langen Jahren an diesem Problem arbeite und mir jetzt das Institut für praktische Photographie an der Prager Technischen Hochschule zur Verfügung steht, konnte ich mit meinen Schülern und Doktoranden das ganze Material besonders in chemischer Hinsicht kritisch bearbeiten und außer vielen Ergänzungen auch einige neue und abgeänderte Vorschriften hinzufügen, welche ich hier anführe.

Bei den Untersuchungen wurde ich besonders von den Herren Dr. Flek, Dr. Lauschmann, Dr. Chytry, Dr. Mašín und Dr. B. Maruška, bei der deutschen Ausgabe von meiner ehemaligen Assistentin Fräulein Ing. H. Fischerová, Frau H. Schwartzkopf und Prof. Dr. Neugebauer unterstützt. Ich danke ihnen freundlichst an dieser Stelle.

Prag, im Jahre 1929.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Vorwort des Herausgebers 7

Vorwort des Verfassers 8

A. Ueber das Tonen durch farbige Entwicklung 11

B. Das Ueberführen des Silbers in farbige Verbindungen

a) Das Tonen mit Ferro- und Ferrizyaniden . . . 23

I. Direktes Tonen 27

1. Allgemeines über Tonen mit Eisensalzen . . 27

2. Tonen mit Berlinerblau 33

3. Tonen mit Uranylsalzen 39

4. Tonen mit Kupfersalzen 47

5. Anwendung der Kobaltsalze 53

6. Tonen mit Molybdänsalzen 55

7. Direkte Anwendung von Vanadiumsalzen . 57

8. Nickel- und Mangansalze 59

9. Tonen durch Kombination 59

II. Uebertonen der mit Eisenzyanverbindungen getonten Kopien durch Metallsalze 62

α) Uranylferrozyanid 62

β) Berlinerblau (Ferriferrozyanid) 64

γ) Kupferzyanid (Kuprofferrozyanid) 65

δ) Kobaltferrozyanid 66

ε) Molybdänferrozyanid 67

ζ) Vanadiumferrozyanid 68

III. Indirektes Tonen mit Zyanverbindungen . . . 70

1. Ueber ferrozyansaures Silber 70

2. Ueber Ferrozyanblei 73

3. Ueber Ferrozyannickel 75

4. Ueber Ferrizyanwismut 76

IV. Zyanverbindungen als Beizmittel für organische Farbstoffe 77

C. Tonen über das Chromgelb 89

Seite

D. Ueber das Schwefel-, Selen- und Tellurtonen . . . 91
I. Das Schwefeltonen 91
1. Direktes Verfahren 91
2. Indirektes Schwefeltonen 101
II. Ueber Selentonung 109
1. Direktes Tonen 110
2. Indirektes Tonen 121
III. Ueber Tellurtonung 123

E. Anwendung von Gold- und Platinsalzen 123
I. Ueber das Tonen mit verschiedenen Goldbädern 123
1. Direktes Tonen 124
2. Indirektes Tonen 125
II. Goldtonung nach dem Schwefeln 127
III. Andere Kombinationen mit Goldtonung . . . 128
IV. Tonung mit Bädern, welche Platinelemente enthalten 128

Uebersicht über gute Rezepte 130
Rote Töne 130
Gelbe Töne 131
Braune Töne 131
Grüne Töne 132
Blaue Töne 133
Schwarze Töne 134
Graue Töne 134

A.

Ueber das Tonen durch farbige Entwicklung.

Das Phänomen des farbigen Entwickelns ist seit den Untersuchungen von Eder und Pizzigheli (1881) bekannt, die dabei fanden, daß der Verlauf der Tonung von der Art des Entwicklers abhängt. Später gelangte Just (Eder's Jahrbuch 1889, S. 48) bei seinen Studien über die Solarisation zu gelben bis roten Bildern auf einer Bromsilberemulsion. Er gebrauchte einen normalen Eisenoxalatentwickler, 2- bis 5mal mit Wasser verdünnt, und exponierte bis 20mal solange wie bei der Herstellung eines schwarzen Bildes mit normalem Entwickler. Just hielt das Bild für den ersten Grad der Reduktion des Silberkolloids, das schwarze Bild für das Endprodukt. Später, im Jahre 1890 (Jahrbuch S. 214) arbeitete er Vorschriften für Chlorsilberemulsionen aus und entwickelte dabei mit Pyrogallol in alkalischer Pottaschelösung bei Zugabe von Essigsäure. Nach Vorschriften des nämlichen Autors kann man auch mit Hydrochinon, Hydroxylamin und Eikonogen farbig entwickeln.

Zu den besten Resultaten gelangte im Jahre 1890 Liesegang (Eder's Jahrbuch, S. 11); er erklärte das Entstehen des farbigen Bildes durch Bildung organischer Farbstoffe, die sich infolge der Oxydation des Entwicklers an denjenigen Stellen anlagern, wo Silber ausgeschieden wird. Da diese Substanzen meistenteils braun, rotbraun bis gelb sind, kann man ein Bild nur in diesen Tönen erhalten. Er erklärte weiter, daß diese Hypothese für Hydroxylamin, Hydrochinon, Eisenoxalat und Amidol nicht in Betracht kämen, weil diese im

Wasser lösliche Oxydationsprodukte ergeben. Von den anderen Entwicklern läßt sich hauptsächlich Pyrogallol wegen seiner leichten Oxydation zum farbigen Entwickeln verwenden. Nach Liesegang treten desto mehr Oxydationsprodukte in das Bild ein, je mehr Licht die Emulsion erhalten hat. Seine Theorie bestätigte er durch die Einwirkung eines Bleichbades mit Kupferbromid auf das farbige Bild; nach Fixieren und Beseitigung des Silberbildes blieb nun noch dasjenige Bild sichtbar, das durch die Oxydationsprodukte des Entwicklers entstand.

Endlich arbeitete im Jahre 1897 E. Wilson (Eder's Jahrbuch, S. 361) auf einem Chlorbromsilberpapier Marke „Velox" mit Hydrochinonentwickler mit Aetzlauge, dessen Alkalität er teilweise durch Zitronensäure abstumpfte; er ging bis zur sechsfachen Verdünnung und erhielt purpurne bis violett-rote Bilder, die mit einem Goldtonfixierbad getont werden konnten.

Aus allen Untersuchungen war ersichtlich, daß bei Tonung durch Entwicklung die Gegenwart von Chlorsilber in der Emulsion, Ueberexposition und Verdünnen des Entwicklers als bestimmende Faktoren mitwirken und daß daher nicht jedes Papier zu dieser Tonungsart geeignet ist.

In der Literatur finden wir eine lange Reihe von Vorschriften, und auch die größeren Firmen geben für ihre Papiere besondere Anweisungen zum Tonen durch Entwickeln.

Die Farbe ist nach dem Aussehen im Entwickler, nicht nach dem im Fixierbade zu beurteilen, weil das Bild nach dem Waschen und Trocknen den Originalton wieder erhält. Das gilt namentlich von den Tönen, die man durch verdünnten Entwickler bei langer Exposition erzielt. Hier

ist es ausnahmslos nötig, daß das Negativ, welches man kopiert, sehr kontrastreich und womöglich „hart" ist. Als Fixierbad gebraucht man kein saures Bad, sondern eine einfache Lösung von Fixiernatron in Wasser (5- bis 10prozentig). Zur Herstellung des Entwicklers gehe man von einem frischen und nicht von einem schon gebrauchten aus. Zum Kopieren kann man jede beliebige Lichtquelle verwenden, doch läßt sich die für die Exposition erforderliche Lichtmenge viel genauer bemessen, wenn man sich eines brennenden Magnesiumstreifens von bestimmter Länge als Lichtquelle bedient. So rät namentlich die Firma Schaeuffelen für ihre Papiere „Pala" an, aus einer Entfernung von ungefähr 20 cm mit einem Magnesiumstreifen zu belichten.

Belichtung mit Magnesiumband in 20 cm Abstand	Entwickler	Farbton
2 cm Band	normal	schwarz
3 cm Band	100 ccm Entwickler + 20 ccm Kaliumbromidlösung 1 : 10	oliv
5 cm Band	20 ccm Entwickler + 100 ccm Wasser	sepia
6 cm Band	10 ccm Entwickler + 100 ccm Wasser	braun
9 cm Band	4 ccm Entwickler + 100 ccm Wasser	rotbraun
	3 ccm Entwickler + 100 ccm Wasser	orange

Die Vorschrift der Firma Schaeuffelen für ihr „Pala"-Papier lautet:

Wasser	1000 ccm
krist. Natriumsulfit	75 g
Hydrochinon	6 g
Metol	1 g
Soda, krist.	40 g
Kaliumbromid	2 g

Alle Töne lassen sich sicher erzielen, sofern man bei dem Arbeiten mit verdünntem Entwickler, in dem das Papier lange Zeit verweilen muß, dafür sorgt, daß nur gelbes oder sehr gedämpftes Kunstlicht auf das Bild auffällt. Die Schale ist mit einem Karton zu bedecken und nur von Zeit zu Zeit das Entwickeln zu kontrollieren. Wiegende Bewegung der Schale ist notwendig, sonst entstehen unverbesserliche Flecke. Für das Papier „Pala" wird auch noch ein Karminton angegeben, der bei einem harten Negativ durch Belichtung mit einem ungefähr 4 cm langen Magnesiumstreifen und durch Entwicklung in 3 ccm des Normalentwicklers und 100 ccm Wasser entstehen soll. Das Papier wird so lange im Entwickler gelassen, bis das Bild anfängt, „durchzublicken", worauf man es herausnimmt, von neuem 2 ccm des Normalentwicklers beifügt und in der neuen Zusammensetzung die Arbeit vollendet.

Ich kann nicht sagen, daß der gewonnene Ton schlecht wäre, aber mit der Vorstellung „karmin" läßt er sich schwer identifizieren. Im allgemeinen kann man sagen, daß alle Töne, die als braungelb und ähnlich bezeichnet werden, keinesfalls der üblichen Vorstellung dieser Farbtöne entsprechen. Sie sind gedämpft, und ich würde sie eher mit den modernen Farben der Damenstoffe vergleichen, die durch künstliche Farbstoffe (hauptsächlich aus der Gruppe der Sulfinfarben) entstehen und sich auch nicht genau definieren lassen.

Das Arbeiten mit Metolhydrochinonentwickler verursacht bei vielen Personen eine recht bösartige Hautentzündung. Ich habe an mir selbst diese Schmerzen bitter erprobt und gebrauche daher stets eine Pinzette, mit der die Papiere an der Ecke gehalten werden.

Bei den weiteren Versuchen nahm ich, allerdings vorerst mit geringem Vertrauen, die Papiere von Bayer & Co., Elberfeld (jetzt Leverkusen), vor. In den Prospekten dieser Firma wurde das „Pan"-Papier für farbige Entwicklung empfohlen. Ich muß gleich im voraus sagen, daß ich schon im Anfang der Arbeit angenehm überrascht war; Pan-Papier eignete sich ungewöhnlich gut zum Erzielen farbiger Töne durch Entwicklung. Das schöne Papier wird leider nicht mehr hergestellt, ebenso das Papier Lenta der Neuen Photographischen Gesellschaft; die Vorschriften für diese Papiere mögen daher unerwähnt bleiben.

Für das Papier der Firma Trapp & Münch „Tumagas" schreibt die Fabrik einen Entwickler nachstehender Zusammensetzung vor:

Dest. Wasser	1000 ccm
Edinol	10 g
Azetonsufit (Bayer)	50 g

Zu 100 ccm dieser Lösung werden 50—60 ccm einer 15prozentigen Sodalösung zugefügt; die Töne sind braun.

Die bekannten Gevaert-„Ridax"-Papiere geben dunkelbraune Töne, wenn man den Entwickler entsprechend verdünnt:

Vorratslösung:

Dest. heißes Wasser	1000 ccm
schwefligsaures Natron, krist. . .	62 g
Glyzin	25 g
Pottasche	125 g

Man verdünnt wie nachstehend:

Vorratslösung	10 ccm
dest. Wasser	300 ccm
10prozentige Bromkalilösung . .	5 Tropfen

Wird der Entwickler doppelt so stark verdünnt und die Exposition fünffach verlängert, so resultieren Rötetöne. Das Bild erreicht die genügende Kraft in 40 Sekunden.

„Mimosa" A.-G., Dresden, erhält auf ihren Papieren braune Töne mit folgendem Entwickler:

Hydrochinon-Soda-Entwickler:

Wasser	1000 ccm
Natriumsulfit, krist.	120 g
Hydrochinon	24 g
Soda, krist.	250 g
Bromkaliumlösung, 10prozentig . .	5 ccm

Die Entwicklungszeit für diesen Entwickler beträgt 1½ Minuten.

Bei allen bisher angeführten Vorschriften wurde eine Tonveränderung der Kopie mittels Verändern des Entwicklers durch Verdünnung mit Wasser allein erreicht. Einige Autoren raten, dem Entwickler noch Substanzen beizufügen, welche den chemischen Vorgang zurückhalten und dadurch auf eine andere Färbung des reduzierten Silbers führen. So wurde in den Zeitschriften „Der Photograph" 1901, S. 664, und „Brit. Journ. Phot." 1903, S. 310, vorgeschrieben, Chlorbromsilberpapiere, namentlich das Papier „Velox" mit Metolhydrochinonentwickler zu entwickeln und statt zu verdünnen eine Lösung von Ammoniumbromid und Ammonkarbonat beizufügen.

Wenn man die Menge der alkalischen Bromide im normalen Entwickler vergrößert, erzielt man Olivtöne,

und bei gewissen besonders präparierten Papieren kommt man mit sehr starkem Entwickler zu angenehmen grünen Tönen. Die besten Resultate gab das Papier „Sarrass" von Blochwitz.*) Es verlangte eine verhältnismäßig lange Exposition; in der Gebrauchsanweisung wird das Tageslicht (Nordhimmel) empfohlen (20 bis 30 Sekunden).

Man entwickelte mit folgender Lösung:

Wasser	100	ccm
Metol	0,15	g
Schwefligsaures Natron, krist. .	5	g
Hydrochinon	0,63	g
Soda, krist.	75	g
10prozentige Bromkaliumlösung	32	Tropfen

Das Fixieren erfordert ein besonders bereitetes Bad; man löst zuerst in 2 l Wasser 500 g Fixiernatron auf und fügt nach vollkommenem Auflösen eine klare Lösung hinzu, die in 160 ccm Wasser folgendes enthält:

Fixiernatron	48 g
Eisessig	96 g
Aluminiumalaun, pulverisiert	16 g

Fixiert wird ungefähr 10 Minuten, wodurch die gelbliche Färbung der Lichter verschwindet und die Gelatine des Papiers sich härtet.

Ganz besondere Funktion haben die Desensitoren**) beim farbigen Entwickeln. Als Lüppo-Cramer im Jahre 1920 (Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Ausgabe, S. 40) fand, daß das Phenosafranin noch in einer Verdünnung 1 : 2000 auf die Verminderung der Empfindlichkeit der exponierten Platten einwirkt, ohne das latente

*) Kodak bringt neuerdings ein Papier heraus, das sich in grünem Ton entwickeln läßt.

**) In Anlehnung an das englische „sensitise" ist das schwerfällige „Desensibilisator" durch „Desensitor" ersetzt.

Bild zu schädigen, untersuchte ich, welche Wirkung dieser Desensitor und auch das neuere „Pinakryptol“ auf farbiges Entwickeln ausübt; dazu benützte ich zufällig das „Pan“-Papier. Ich fand, daß man es zwar nach Desensitierung nicht bei Tageslicht, sondern nur bei sehr hellem gelbem Licht verarbeiten kann, aber gleichzeitig stellte ich die andere, sehr merkwürdige Erscheinung fest, daß sich kein Farbton bildet, sondern ein normales Bild von schwarzer Farbe, gewöhnlich mit einem Stich ins Grüne hervorgeht. Diese auffallende Erscheinung studierten wir gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Lauschmann weiter und ermittelten, wie groß die Gradations- und Tonänderungen sind und ob man bei weiterer Verdünnung zu einem Punkte gelangt, wo doch ein farbiges Entwickeln beginnt. Die Arbeit hatte außer dem rein wissenschaftlichen Interesse noch ein anderes, praktisches; es wäre möglich, an Entwickler zu sparen und einen alten, schon farbig entwickelnden zu zwingen, auch in schwarzem Tone zu entwickeln. Es zeigte sich dabei, daß ein enorm verdünnter Hydrochinonentwickler, der im Laufe einer halben Stunde überhaupt nicht mehr entwickelte, nach Zugabe von Desensitoren schon nach einigen Minuten farbig zu entwickeln anfing.*) Als wir diese Erscheinung weiter verfolgten, stellten wir die Bedingungen fest, unter welchen ein bestimmter Entwickler den gewünschten Farbton auch bei Gegenwart von Desensitoren gibt.

Aus der großen Reihe von Versuchen sei hier nach dem Protokoll eine Versuchsreihe mit dem Hydrochinonentwickler angeführt, welche zeigen wird, wie sich der farbige Ton, etwa braunrot, durch unbedeutende Spuren

*) Das stimmt zu der Feststellung, daß der Zusatz eines Desensitors die Entwicklungsgeschwindigkeit gerade des Hydrochinon beschleunigt.

des Desensitors ändert. Die Zahlen sind die Durchschnittswerte zweier Versuche, die sich innerhalb der Grenzen der zulässigen Fehler wenig voneinander unterscheiden. Die Farbe wurde mit Ostwalds Chrometer bestimmt, wie wir es unter dem Titel „Ueber die Applikation Ostwalds Chrometers bei farbigem Entwickeln“ in der „Photographischen Rundschau und Mitteilungen“ 1924, Nr. 8, beschrieben haben.

Unsere Stammlösung hatte die Zusammensetzung:

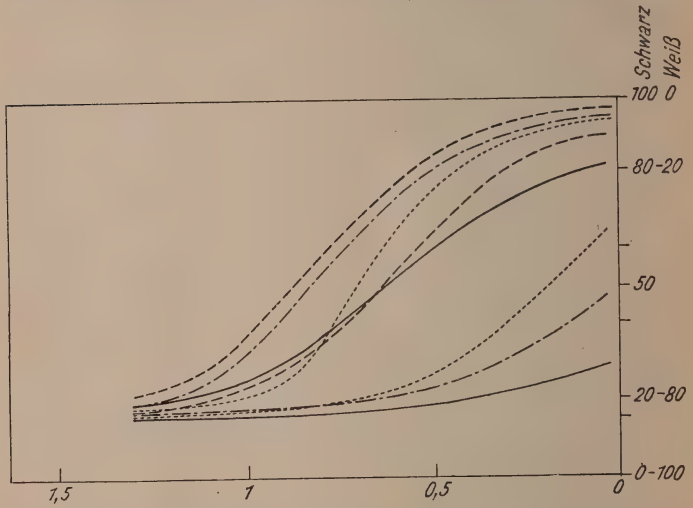
Dest. Wasser	200 ccm
Natriumsulfit, krist.	25 g
Hydrochinon	3 g
wasserfreie Soda, chem. rein . . .	16 g
Kaliumbromid	2 g

Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Abdruck	× Überexposition	Verdünnung des Entwicklers	Entwicklungszeit	Farbe des Abdruckes	Chrometr. Messungen: Ton	Filter	Werte im Felde I	II	III	IV	V	VI	VII	Bezeichnung: weiß — / schwarz +
1.	5	1 : 15	5′ 30″	Braun	14	3+3a	4	5	15	35	60	75	80	—
						L	95	94	90	72	48	25	22	+
2.	8	1 : 25	8′ 20″	Rotbraun	19	3+3a	6	9	25	58	78	80	—	—
						L	64	47	26	21	19	17	—	+
3.	15	1 : 37½	12′ 30″	Rötel	15	3+3a	5	7	20	40	65	78	81	—
						L	48	35	23	20	19	18	17	+
4.	20	1 : 45	14′ 45″	Gelb	10	3+3a	18	23	40	60	72	81	—	—
						L	30	25	20	18	17	15	—	+

Damit die Abhängigkeit der Veränderungen noch besser sichtbar wird, sind die gefundenen Zahlen hier in einem Diagramm eingetragen.

Wenn wir die Verdünnung des Entwicklers noch weiter treiben, so finden wir, daß bei Konzentration 1 : 150 (normaler Entwickler mit Wasser verdünnt) und bei 70facher Belichtung im Vergleich zur Normalexposition der Entwickler vollkommen zu reagieren aufhört, aber nach Zufügen von Phenosafranin (0,001%) oder Pina-



kryptolgrün (0,001%) sich das farbige Entwickeln einstellt. Vom Standpunkte des Chemikers aus kann man sagen, daß die Veränderungen, welche die Desensitoren hier ausüben, nur eine Veränderung der Grenzen des farbigen Entwickelns bedeuten, eine Verrückung in abnorme Stellen bei Ueberexposition und Verdünnung des Entwicklers, kurz: sie reagieren analog wie die Katalysatoren bei chemischen Reaktionen. Das zeigt auch der Umstand, daß bei

ihrer Gegenwart sich die Entwicklungsdauer ändert. Ein Abdruck erreicht im Entwickler mit einem Desensitor die gleiche Stufe der Entwickelung in einer um 30 bis 40% kürzeren Zeit als beim farbigen Entwickeln durch reinen Entwickler.

Weitergehend haben wir konstatiert, daß der Metolentwickler, der bei farbigem Entwickeln eine große Skala liefert (auch bei Gegenwart von 0,001% Desensitoren), nach unseren Erfahrungen wie nachstehend zusammengesetzt sein soll:

Dest. Wasser	100	ccm
Metol	2	g
krist. Natriumsulfit	10	g
Ammoniumchlorid (Salmiak)	5	g
Kaliumbromid	0,5	g

Auch Glyzin ist zum farbigen Entwickeln brauchbar. Ein Entwickler, der fähig ist, auch bei Gegenwart von Desensitoren farbig zu entwickeln, wurde in folgender Lösung gefunden:

Dest. Wasser	1000	ccm
krist. Natriumsulfit	6	g
Pottasche	6	g
Glyzin	2	g
Ammoniumchlorid (Salmiak)	10	g
Kaliumbromid	0,5—1	g

Dieser Entwickler gibt je nach Verdünnung (1 : 5 bis 1 : 50) und Belichtungsdauer (3- bis 25fache Ueberexposition) eine ganze Skala warmer Töne; die Gradation der Bilder ist dabei gut. Ein Desensitor in der Konzentration 5 ccm Lösung 1 : 5000 auf 100 ccm des Entwicklers schädigt den farbigen Ton nicht.

Dasselbe zeigt Edinol. Bei großer Verdünnung und erheblicher Herabsetzung der Alkalität kann man auch

nach Zufügen von Desensitoren zu farbigen Tönen mit diesem Entwickler gelangen:

Dest. Wasser	100	ccm
Edinol	2	g
krist. Natriumsulfit	10	g
Pottasche	4,5	g
Azetonsulfit	10	g
Kaliumbromid	0,5—1	g

Bei einer Verdünnung 1 : 10 und bei etwa zehnfacher Ueberexposition erlangen wir braune Töne, nachher geht das farbige Entwickeln in eine reinere Form über (rot und gelb).

Adurol, das Brom- oder Chlorderivat des Hydrochinons, zeigt, wie leicht begreiflich, das nämliche wie die Muttersubstanz selbst und bietet daher keinerlei Vorteile.

Dem Brenzkatechinentwickler muß man bei Gegenwart von Desensitoren noch eine Lösung von Ammoniumchlorid beifügen, um gute Resultate zu erzielen. Wir empfehlen mit einer Vorratslösung von

Wasser	100	ccm
Pottasche	8	g
Ammoniumchlorid (Salmiak)	0,5	g
10prozentige Lösung von Bromkalium	5—10	Tropfen

zu arbeiten, der man kurz vor dem Gebrauch 0,25 g Brenzkatechin und 5 ccm einer Lösung von Pinakryptolgrün 1 : 5000 auf 100 ccm des Entwicklers zufügt; verdünnt wird nach Bedarf, bis bei verlängerter Exposition die farbige Entwicklung anfängt. Es ist nötig, dies für jedes Papier auf einem Probestreifen festzustellen, da Emulsionen sehr verschieden sind.

Gute Resultate gab uns weiter der Pyrogallol-entwickler in der Zusammensetzung:

Dest. Wasser	250 ccm
krist. Natriumsulfit	15 g
Soda (wasserfrei)	6 g
Pyrogallol	3 g
Kaliumbromid	0,5—1 g

bei Zugabe der gleichen Menge von zehnprozentiger Salmiaklösung und weiterer Verdünnung. Es wurden sattbraune, orangebraune bis gelbe Töne gewonnen, welche durch die Desensitoren nicht geschädigt wurden.

Das Eikonogen und Amidol eignen sich für farbiges Entwickeln sehr wenig.

Die „Neue Photographische Gesellschaft" erzeugte seiner Zeit ein spezielles Papier („Chromal"), das mit einem patentierten Entwickler (D. R. P. 253 335) behandelt, sehr hübsche feurig blaue, grüne, sepiabraune, ziegelrote und violette Töne gab. Neuerdings wird jetzt von der Seite der Firma Gaevert ein vielleicht ähnliches Verfahren für ihre Diapositivplatten „Vittachrom" angewandt.

B.

Das Ueberführen des Silbers in farbige Verbindungen.

a) Das Tonen mit Ferro- oder Ferrizyaniden.

Die Grundlage für diese Art des Tonens ist die den anorganischen und analytischen Chemikern gut bekannte

Beobachtung, daß die Lösung des roten Blutlaugensalzes (Kaliumferrizyanid) durch Metalle reduziert werden kann, namentlich wenn man letztere in pulverisierter oder molekularer Form benützt. So z. B. verläuft, wenn man molekulares Silber mit der erwähnten Lösung schüttelt, folgende Reaktion:

$$3K_3Fe(CN)_6 + 3Ag = K_4Fe(CN)_6 + AgK_3Fe(CN)_6 + Ag_2K_2Fe(CN)_6$$

Kaliumferrizyanid — Silber — Kaliumferrozyanid — Kaliumsilberferrozyanid

Die erste Substanz ist im Wasser löslich und tritt in die Lösung ein, wogegen die zweite (das Kaliumsilberferrozyanid) eine weiße, im Wasser unlösliche Materie ist. Deshalb wird das schwarze Silberkorn des Bildes in einer Lösung von rotem Blutlaugensalz weiß. Das entstandene abfiltrierte Kaliumsilberferrozyanid kann durch Reaktion mit verschiedenen Salzen einige farbige Ferrozyanide geben, ebenso wie das weiß gewordene, gut ausgewaschene Bild, das dieselbe Substanz enthält. (Indirektes Tonen.)

Ein wenig anders verläuft die Sache, wenn neben dem Kaliumferrizyanid auch noch andere Salze zugegen sind, hauptsächlich Salze sogenannter schwerer Metalle. Da entsteht sogleich eine weitere Reaktion, und aus dem Ferrozyanid bilden sich durch Wirkung der Salze schwerer Metalle komplizierte Ferrozyanide, die oft farbig sind.

Für die weitere Verfolgung der Sache wird es gut sein, wenn wir uns die Farben folgender Substanzen einprägen:

	Ferrozyanide	Ferrizyanide
Silber	weiß	orangegelb
	$Ag_4\,Fe\,(CN)_6$	$Ag_3\,Fe\,(CN)_6$
Blei	weiß	—
	$Pb_2\,Fe\,(CN)_6$	
Quecksilber-	weiß	gelb
oxydulsalze	$Hg_4\,[Fe\,(CN)_6]$	$Hg_3\,[Fe\,(CN)_6]$
Kupfer	rotbraun	braungelb
	$Cu_2\,Fe\,(CN)_6$	$Cu_3\,[Fe\,(CN)_6]_2$
Kadmium	gelblichweiß	braungelb
	$Cd_2\,Fe\,(CN)_6$	$Cd_3\,[Fe\,(CN)_6]_2$
Wismut	weiß	gelb
	$Bi_4\,[Fe\,(CN)_6]_3$	$Bi\,[Fe\,(CN)_6]\cdot 5\,H_2O$
Kobalt	graugrün	dunkelbraun
	$Co_2\,Fe\,(CN)_6$	$Co_3\,Fe_2\,(CN)_{12}$
Nickel	weißgrün	gelbgrün
	$Ni_2\,Fe\,(CN)_6$	$Ni_3\,Fe_2\,(CN)_{12}$
Ferrosalze	dunkelblau	blau
	$Fe_3\,[Fe\,(CN)_6]_2$	$Fe_2\,Fe(CN)_6 + K_4\,Fe(CN)_6$
Ferrisalze	blau	dunkelbraune Lösung
	$Fe_4\,[Fe\,(CN)_6]_3$	
Zink	weiß	braungelb
	$Zn_2\,Fe\,(CN)_6$	$Zn_3\,[Fe\,(CN)_6]_2$
Mangan	blaßrot	graubraun
	$Mn_2\,Fe\,(CN)_6$	$Mn_3\,Fe_2\,(CN)_{12}$
Aluminium	weiß	—
	$Al_4\,[Fe\,(CN)_6]_3\cdot H_2O$	
Antimon	gelblich	weiß
	$Sb_3\,[Fe\,(CN)_6]_2$	$Sb_3H_4\,[Fe\,(CN)_6]_3\cdot 25\,H_2O$
Vanadium	gelb	—
	$(VO_2)\cdot Fe(CN)_6 11H_2O$	
Molybdän	braun	—
	$(MoO_2)_3\,K_2\,[Fe\,(CN)_6]_2$	
	$2\,MoO_3\cdot 2\,OH_2\,O$	
Uranyl	rotbraun	—
	$(UO_2)_2\,Fe\,(CN)_6$	

Andere Salze geben entweder im Wasser lösliche oder farblose Doppelferrozyanide, bei vielen treten auch noch weitere, sehr komplizierte chemische Vorgänge ein; end-

lich gibt es noch die Salze der seltenen Elemente, deren Ferrozyanide noch nicht genügend durchstudiert sind. Uns können natürlich in erster Linie nur diejenigen interessieren, die leicht zugänglich sind; aber auch von diesen kann man nicht alle gebrauchen. Es genügt nicht, daß eine bestimmte Reaktion, die sich im Probierglas abspielt, ein unlösliches Ferrozyanid gibt; die Vorgänge auf dem Chlor- oder Bromsilberpapier sind komplizierter. Hier kommen außer dem Silber des Bildes noch organische Substanzen zur Geltung, die bei Reduktion des Entwicklers ausgeschieden wurden und teilweise dem Silber beigemengt sind. Weiter ist auch die Unterlage des Bildes von Einfluß. Die Gelatine, ja sogar das Papier selbst kann auf das rote Blutlaugensalz reagieren. Es ist zwar sicher, daß diese Wirkung sehr klein ist, aber sie ist doch nachweisbar; erinnern wir uns nur der Klagen über die „Lichter" der getonten Bilder. Sobald die Lichter nicht schon im Entwickler ganz rein bleiben, sobald sie entweder ungenügend ausgewaschene Reduktionsprodukte des Entwicklers oder Spuren von unvollkommen reduzierten Silbersalzen enthalten, können komplizierte chemische Vorgänge eintreten, die zur Färbung der Lichter führen. Es ist nicht so leicht, richtige Vorschriften zu finden, wie es nach der angeführten Erklärung vielleicht erscheinen könnte. Es genügt nicht, der Lösung des roten Blutlaugensalzes irgendein Salz eines schweren Metalles beizufügen, das ein farbiges Ferrozyanid gibt: man würde einen großen Irrtum begehen, wenn man diesen Weg beschreiten wollte ohne zu bedenken, daß das rote Blutlaugensalz selbst, also das Ferrizyanid, mit den Salzen schwerer Metalle farbige, unlösliche Substanzen ergibt. Es ist nötig, bei dem direkten Tonen darauf zu sehen, daß immer Substanzen anwesend sind, welche diese Salze

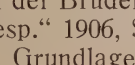
der schweren Metalle in Form sogenannter komplexer Jonte in Lösung erhalten, und so dem Entstehen einer direkten Ausscheidung, die nicht nur das Bad selber, sondern auch das Bild gleichmäßig färben würde, vorbeugen. Wir müssen danach trachten, farbige Substanzen nur in dem photographischen Bilde, nicht im Papier und auch nicht in der angewandten Lösung zu bilden. Daß die Sache nicht so einfach ist, läßt sich auch daraus ersehen, daß in der photographischen Literatur stets neue Vorschriften erscheinen, die wirklich zu einem Fortschritt führen, aber auch so manche, die ohne jedwede chemischen Kenntnisse zusammengesetzt einen Unsinn enthalten, der der Alchimistenzeit würdig wäre; Vorschriften, die vielleicht für einen ganz speziellen Fall ausgeprobt wurden und dort zutreffend waren, aber allgemein nicht anwendbar sind.

I. Direktes Tonen.

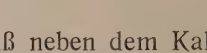
1. Allgemeines über Tonen mit Eisensalzen

Der Eisenblaudruck (Cyanotypie), von J. Herschel 1842 entdeckt, ist die älteste Form der Tonung mit Eisensalzen. Er gibt ein sattes Blau (das Berlinerblau), das in der modernen Zeit häufig zum Färben der Kinofilme zur Erzielung besonderer Effekte bei Nachtszenen verwendet wird.

Nach den Studien der Brüder Lumière und Seyewetz („Phot. Corresp." 1906, S. 242) bildet das Doppeleisenferrozyanid die Grundlage der Farbe:



oder das Eisenferrozyanid



Das Tonbad muß neben dem Kaliumferrizyanid noch ein passendes Ferrisalz enthalten. Theoretisch könnte es ein beliebiges Ferrisalz sein, welches freie Ferriionte hat, z. B. Ferrichlorid. Die Lösung dieser Substanz gibt mit der Lösung des Kaliumferrizyanids eine kaffeebraune Lösung von sehr intensiver Färbung, die aber vollkommen klar ist, wie man sich durch Filtrieren oder Verdünnen überzeugen kann. Damit läßt sich aber nichts anfangen. Die Lösung verdirbt schon im Reagenzglas sehr bald, wahrscheinlich durch Reduktionsvorgänge infolge einfallenden Staubes, noch schneller in der Schale, wo außer Staub noch Gelatine und Papier anwesend sind; die Lösung färbt sich bald grünblau und zum Schluß scheidet sich ein blaugrüner bis blauer Satz aus. Selbstverständlich überträgt sich diese Substanz auf das Bild; sie bedeckt und färbt es auf der ganzen Oberfläche, auch in den Lichtern. Daraus ist ersichtlich, daß man entweder eine chemische Verbindung, welche diesen Prozeß zurückhält, beifügen, oder ein stabileres Ferrisalz verwenden muß. Durch viele Versuche und Beobachtungen hervorragender Photochemiker (Eder, Valenta, Namias u. a.) wurde gefunden, daß man in beiden Richtungen vorgehen kann. Als günstig einwirkende Materien kann man Säuren anwenden, namentlich die Zitronen- oder Essigsäure, welche die Gelatine nicht angreifen, wie es sehr starke Mineralsäuren tun, und die weiter das entstandene Berlinerblau in der Kopie nicht auflösen. Von den

Ferrisalzen haben sich sehr gut Doppelsalze organischer Säuren, wie Ammonium-, Natrium- oder Kaliumferrioxalate sowie Zitrate analoger Zusammensetzung bewährt. Außer diesen hier angeführten Momenten fallen aus praktischen Rücksichten noch jene elementaren Arbeitsregeln in die Wage, die H. Schmidt in seinem guten Buche „Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit" (2. Teil, S. 182 ff.) berührt. Er macht besonders darauf aufmerksam, daß die angewendeten Chemikalien rein und die bereiteten Lösungen und ihre Mischungen stets in tadellosem Zustande verwendet werden müssen. In dieser Richtung wird von Nichtchemikern arg gesündigt. So pflegt schon das rote Blutlaugensalz (Kaliumferrizyanid) auf seiner Oberfläche stark verändert zu sein, da es sich durch die Wirkung von Staub und Licht in das Ferrosalz reduziert, das nun beim Auflösen des Blutlaugensalzes in das Bad eingeht und die oben beschriebenen Mißerfolge verschuldet. Das angewendete Ferrisalz muß von Ferrosalz gänzlich frei sein; dieser Forderung entsprechen eben vollkommen die angeführten Komplexsalze, die sich ganz leicht in tadellosem Zustand bereiten lassen. Die Essigsäure hat noch eine andere Funktion im Tonbade. Sie beugt dem Entstehen basischer Ferrisalze vor, die rotfarbige Trübungen bilden und das Papier stark verunreinigen.

Brom- oder Chlorsilberbilder, die mit Eisensalzen getont werden sollen, müssen fehlerfreie Lichter haben, d. h., sie dürfen nicht durch einen noch so feinen Hauch von Silber oder von Reduktionsprodukten des Entwicklers belegt sein. Aus diesem Grunde muß man schon dem Entwickeln besondere Aufmerksamkeit widmen: man muß einen Entwickler, der brillant und vollkommen schleierlos arbeitet, verwenden und mit Rücksichtnahme auf die

Lichter entwickeln. Der geringste Belag der Lichter, der bei schwarzen Bildern nicht schadet, ja oft sogar zum Erreichen eines gewissen Effektes erwünscht ist, macht das Bild für Tonungen unbrauchbar, da der feine Belag im Tonbade viel intensiver, als man ahnt, angefärbt wird. Der Grund liegt darin, daß das Berlinerblau eine sehr ausgiebige Farbe von großer Deckfähigkeit ist. Man muß sich ferner bewußt sein, daß sich die Lichter auch bei einem rein arbeitenden Entwickler belegen können, wenn dieser langsam arbeitet und auf die Kopie vielleicht etwas aktinisches Licht auffällt. Man muß hier den Bromsilberpapieren den Vorzug geben und bei rotem Licht mit schnell arbeitendem Entwickler entwickeln. Schließlich, wenn wir auch alle diese Bedingungen erfüllen, kann es trotzdem vorkommen, daß die Lichter der Kopie nach beendetem Tonen unmerklich angefärbt sind. Das hängt mit der Natur des Papiers zusammen; einige Papiere neigen besonders zum Reduzieren des roten Blutlaugensalzes und zum Verfärben der Lichter; Mattpapiere zeigen diese Eigenschaft in höherem Maße als glänzende Papiere.

Was das zu kopierende Negativ anlangt, so ist es selbstverständlich, daß brillante Negative auch bessere Kopien geben als normale oder solche, die unter dem Durchschnitt stehen. Niemals läßt sich bei einem schlechten Negativ das Bild durch Tonung verbessern (mit der einzigen Ausnahme, daß ein zu hartes Bild durch B r a u n tonung harmonischer wird). Wenn durchaus von einem bestimmten Negativ, das nicht wenigstens von durchschnittlicher Güte ist, Abdrucke hergestellt werden sollen, so muß man versuchen, wenigstens durch Wahl eines entsprechenden Papieres — weich, hart oder glänzend — eine solche Abstufung der Lichter und

Schatten zu erzielen, wie sie von einer Kopie verlangt werden muß, die man tonen will.

Es wird empfohlen, das richtig entwickelte Bild vor dem Fixieren in 3prozentige Essigsäure einzulegen, damit einmal der Reduktionsprozeß schnell unterbrochen und weiter der im Bilde enthaltene Entwickler schneller ausgewaschen wird. Im Essigsäurebad setzen sich an der Schicht kleine Bläschen fest, die aus Kohlensäure bestehen und von der Einwirkung der Essigsäure auf die Karbonate des Entwicklers herrühren. Sie verhindern an den Stellen, an denen sie haften, das richtige Angreifen des Bades, weshalb man das Bild einige Male aus dem Essigbad herausnehmen und von neuem eintauchen muß. Vor dem Einlegen in das Fixierbad ist Abspülen mit reinem Wasser unerläßlich.

Dem Fixieren muß man ebenfalls besondere Aufmerksamkeit widmen. Es ist hier besser, sich eines sauren Fixierbades zu bedienen (1000 ccm Wasser, 200 g Fixiernatron, 30 g saures Natriumsulfit = Natriumbisulfit), als nur einer einfachen Fixiernatronlösung. Das Bad soll möglichst frisch sein; wenn es bereits viele Entwicklerreste enthält, so dringen diese durch lange Mazeration im Bade in das Papier ein und lassen sich nur sehr schwer wieder auswaschen. Sie machen sich beim Tonen nicht gleich bemerklich, aber sie beeinflussen die Haltbarkeit der Bilder in ungünstigem Sinn. Das saure Fixierbad löst die Entwicklerreste viel leichter als das gewöhnliche und läßt sich selbst viel leichter auswaschen, was im Hinblick auf seinen sauren Charakter eigentlich selbstverständlich ist.

Das Fixieren soll gründlich vorgenommen werden. Alle Silbersalze müssen aufgelöst werden, weil die kleinsten Spuren von ihnen zur Folge hätten, daß an allen

diesen Stellen Berlinerblau entsteht. Es genügt, die Bilder, ungefähr einen Zentimeter tief eingetaucht, zehn Minuten lang im frischen Fixierbad zu belassen.

Eine nicht geringere Aufmerksamkeit ist dem Auswaschen der fixierten Kopie zu widmen; die letzen Spuren des Fixiernatron müssen unbedingt entfernt werden. Würden sie im Bilde verbleiben, so würde beim Einlegen in das Tonbad, das rotes Blutlaugensalz enthält, sich Farmerscher Abschwächer bilden und die feinen Einzelheiten ausfressen. Man muß entweder lange waschen, etwa eine Stunde in fließendem Wasser, oder man muß das Bild in ein Bad einlegen, das einen geeigneten Fixiernatronzerstörer enthält. Als solche Zerstörer dienen oxydierende Verbindungen, die den Charakter des Fixierbades schneller vernichten als sie das Silber des Bildes oxydieren; gewöhnlich führen sie das Thiosulfat in das Tetrathionat oder auch in Natriumsulfat über.

Geeignet sind angesäuerte verdünnte Lösungen von Chromaten, Permanganaten, Wasserstoffsuperoxyd, Persulfaten und Perkarbonaten. Ich gebe einer schwach rosa gefärbten Lösung von Permanganat, die also stark verdünnt ist und mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert wird, den Vorzug. Wir haben hiermit die Möglichkeit, zu kontrollieren, ob auch wirklich die letzten Spuren von Thiosulfat verschwunden sind; solange dies nicht der Fall ist, entfärbt sich die Lösung. Die aus dem Fixierbade herausgenommenen Bilder spülen wir vier- bis fünfmal mit Wasser ab; das letzte Wasser gießen wir in ein Glas und fügen einige Tropfen von Permanganat bei; wenn es sich sehr schnell entfärbt, muß man weiter waschen und die Probe wiederholen. Sobald die erwähnte Reaktion im Glase nur noch langsam verläuft, übergießt man das Bild in einer Schale mit der

angesäuerten Permanganatlösung, gießt ab und wiederholt dieses Begießen, solange Entfärbung entsteht. Zum Schluß muß die rosa Farbe wenigstens eine Minute lang bestehen bleiben — nach längerer Zeit verschwindet sie auch, da in die Schale Staub fällt, dessen organische Stoffe das Permanganat reduzieren. Wenn es vorkommen sollte, daß bei der Probe im Glase die rosa Farbe verschwindet, an ihrer Stelle sich aber eine braune Trübung bildet, so ist dies ein Zeichen, daß nicht genug Schwefelsäure zugegen war und die Lösung des Permanganats nur in Manganoxyhydroxyd reduziert wird und nicht in ein farbloses Mangansalz. Das Hydroxyd würde sich auf den Kopien aufsetzen und sie braun färben. Die Abhilfe ist leicht: man säuert die Lösung der Permanganats ein wenig mehr an; wenn trotzdem auf dem Papier ein gelber Belag erscheint, so entfernt man ihn mit 1prozentiger Oxalsäure, die man mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure ansäuert. Die von Fixiernatron gereinigte Kopie wäscht man drei- bis fünfmal mit Wasser (am besten mit destilliertem) und taucht sie noch feucht in das Tonbad ein.

2. Tonen mit Berlinerblau.

Die größte Verbreitung für dieses Tonungsverfahren hat die Vorschrift von Vogel erreicht, die man klassisch nennen kann. Man wendet folgende Lösungen an:

a) in 100 ccm Wasser
1 g Ferriammoniumzitrat (braun)
b) in 100 ccm Wasser
1 g rotes Blutlaugensalz

Zum Tonen vermengt man 50 Teile der Lösung a) mit 50 Teilen der Lösung b) und fügt 10 ccm Essigsäure bei. Weil das rote Blutlaugensalz an der Oberfläche

immer etwas Ferrosalz enthält, ist zu empfehlen, die Kristalle mit Wasser abzuspülen, zwischen Filtrierpapier abzutrocknen und zur Ausgleichung des Verlustes ein wenig mehr als ein Gramm abzuwiegen. Die Temperatur des Tonbades darf nicht zu niedrig sein, damit der Prozeß nicht zu sehr in die Länge gezogen wird, aber auch nicht zu hoch (über 18° C), denn dann würde eine zu kräftige Färbung der Bilder entstehen.

Außer dem Ferriammoniumzitrat kann man auch ein anderes sehr gut lösliches, dabei haltbares und billig in reiner Form herzustellendes Salz nehmen, das Ferrikaliumoxalat. Man bereitet folgende Lösungen:

a) 10 g Ferrikaliumoxalat in 100 ccm Wasser
b) 10 g rotes Blutlaugensalz in 100 ccm Wasser

vermengt gleiche Teile und fügt die doppelte Menge einer Lösung von 1 g krist. Zitronensäure in 200 ccm Wasser bei. Auch hier ist die Haltbarkeit der gemischten Lösungen begrenzt; ich rate nicht, sie auf Vorrat zu bereiten, weil sich infolge der Anwesenheit der Zitronensäure Schimmel bildet und sie vernichtet; a) und b) für sich sind haltbar.

In Vogels Bad kann man weiter die Essigsäure durch Zitronensäure ersetzen. Die Lösungen sind nicht haltbar und sind stets frisch zu bereiten, wenn man gute Resultate erzielen will. Wie wir festgestellt haben, übt beim Tonen das Licht, namentlich das direkte Sonnenlicht, eine ungünstige Wirkung aus, und es ist daher ratsam, die Operationen bei gelbem oder wenigstens gedämpftem Licht auszuführen. Durch Erhöhen der Menge der Säure im Bade verstärkt sich der blaue Ton, aber gleichzeitig nehmen die Lichter eine Schattierung ins Blaue an. Dieser Umstand ist teils durch die Löslichkeit des Berlinerblau erklärlich, teils durch das Uebertragen der löslichen Salze

in die Gelatine und das darauffolgende Färben durch Reduktion des roten Blutlaugensalzes und Absorption des Ferrocyanids in der Gelatine, wodurch auf diesen Stellen das Turnbullsche Blau entsteht.

Da in der heutigen Zeit das Blautonen der Nachtszenen in den Kinofilmen ein erhöhtes Interesse erlangt hat, suchten wir durch systematische Studien zu einem billigen Bade zu gelangen, welches möglichst wenig organische Stoffe enthält.

Ein solches Bad hat folgende Zusammensetzung:

0,5prozentige Lösung Ferriammoniumalaun	120 Teile
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz .	20 Teile
1prozentige Salzsäure	15 Teile

In diesem Bad werden sattblaue Töne und reine Lichter erzielt.

Ebenso wirkt folgendes Bad:

0,5prozentige Lösung Ferriammoniumalaun	120 Teile
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz .	20 Teile
5prozentige Schwefelsäure	4—5 Teile

Von den anderen anorganischen Säuren gab auch die Fluorkieselsäure gute Resultate, aber die farbige Nuance war kalt.

Sedlaczek führt in seinem oben erwähnten Buch eine Reihe von Vorschriften an, welche dieselben Resultate geben, wie die von Vogel. Von ihnen sei hier die für den graublauen Ton angegeben:

10prozentige Lösung Ferriammoniumalaun	5 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	4 ccm
10prozentige Lösung Kaliumoxalat, krist.	12 ccm
10prozentige Lösung Weinsäure . .	2 ccm
Wasser . . . . . (ca.)	180 ccm

. Andere für klarblaue Töne erwähnte Vorschriften sind gleichwertig mit unserigen, aber verhältnismäßig komplizierter und nicht billiger.

Die Tonung mit Berlinerblau ist ziemlich haltbar; nur alkalische Lösungen können je nach der Konzentration die Grundlage des Bildes bis in die Tiefe verändern und das Berlinerblau zersetzen. Bei einer genügend starken Lösung einer alkalischen Substanz, z. B. beim Kaliumhydroxyd, verläuft die Reaktion im Probierglas wie nachstehend:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KOH = 3\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,Fe(OH)_3$$

Es bildet sich ein rostiger Satz von Ferrihydroxyd und gelbem Blutlaugensalz. Im Bilde geht der Prozeß langsamer vor sich, und ein Teil des trivalenten Eisens nach dem anderen wird durch Kalium ersetzt und die äquivalente Menge des Kaliumferrozyanids tritt in die Lösung ein. Daraus folgt, daß man durch eine sehr verdünnte alkalische Lösung, z. B. sehr schwache Sodalösung, den Ton der Kopie verändern kann. Will man aus einer dunkelblauen Kopie eine gleichmäßig gefärbte rotviolette erhalten (Delftblau), so bade man sie in einer Lösung von 1 g wasserfreier Soda in 1 Liter Wasser oder in sehr verdünntem Ammoniak; am besten verfährt man so, daß man in die Schale sehr viel Wasser gibt, einen oder mehrere Tropfen käuflichen Ammoniak beifügt und gut vermengt. Nach dem Umtonen genügt kurzes Baden in Wasser. Ebenso wie die Alkalien wirkt im ersten Stadium auch eine Natriumsulfidlösung ein, weiter aber reagiert das entstandene Ferrihydroxyd nach folgender Gleichung:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,Na_2S = 2\,FeS + 6\,NaOH + S$$

es bildet sich ein Gemisch von Ferrosulfid und Schwefel, das bei geringer Konzentration dem Bilde einen grün-

lichen Ton gibt, weil das Ferrosulfid in feiner Verteilung grün ist (namentlich in kolloidaler Form). Bei stärkerer Konzentration wird das Bild braun. Soll durch dieses Umtonen eine grünblaue Schattierung erreicht werden, so muß man ein Bad verwenden, das in 100 ccm Wasser 1 ccm einer 10prozentigen Lösung des Sulfides und 1 ccm 10prozentige Salzsäure enthält. Durch Beigabe dieser Lösung wird Schwefelwasserstoff frei und der Prozeß geht schneller vor sich. Die Kopie wasche man ein- bis zweimal nach beendetem Vorgang in reinem Wasser. Verglichen mit den nur blauen getonten sind diese „übertonten" Kopien weniger haltbar; nach einer gewissen Zeit nehmen sie eine blaue Farbe mit brauner Nuance an. In der Mappe, namentlich auf Karton aufgeklebt im Dunkel gehalten, sind blaugetonte Bilder absolut haltbar (mit der Voraussetzung, daß sie richtig hergestellt wurden). Gegen Licht ist das Berlinerblau empfindlich; Kopien, welche grellem Licht ausgesetzt werden (evtl. dem Sonnenlicht) bleichen ein wenig aus. In das Dunkel zurückgebracht, nehmen sie aber den Originalton wieder an.

Ich habe zwar schon bemerkt, daß ein zu langes Waschen den Bildern schädlich ist; diese schädigende Wirkung ist noch größer, wenn das zum Waschen verwendete Wasser zu hart ist und stark alkalisch reagiert. Dieser Fall kommt meistens auf dem Lande vor, z. B. beim Arbeiten in der Sommerfrische. Man kann dadurch Abhilfe schaffen, daß man die Kopien in Wasser badet, das durch Essigsäure angesäuert ist (in der Not genügt auch verdünnter Weinessig); für das letzte Waschen nimmt man Regenwasser, das bei photographischen Arbeiten das destillierte Wasser vollkommen ersetzt. Außerdem ist bei dem Tonen mit Berlinerblau zu be-

achten, daß die Färbung nach dem Trocknen intensiver wird, als sie in nassem Zustande erscheint; man muß also beim Tonen auf einen gewünschten Farbton damit rechnen und entsprechende Rücksicht beim Tonen nehmen.

Wenn mit Ammoniak übertonte Kopien grau werden und nicht mehr ansprechen, sind sie keinesfalls verloren, da man sie durch folgendes Bad:

Wasser	100 ccm
konz. Salzsäure	1 ccm

auf den blauen Originalton zurückführen und nach Auswaschen durch Einlegen in ein neues Ammoniakbad (evtl. mehr verdünnt) wieder auf Delftblau umfärben kann. Bei einigen Papieren bildet sich das Delftblau sehr schwierig.

Endlich muß noch betont werden, daß für Tonungsprozesse jeder Art reine Gefäße verwendet werden müssen. Die Lösungen dringen immer in die Risse des Porzellans ein, deshalb ist es nötig, sie nach der Arbeit gut auszuwaschen. Das Berlinerblau, eine sehr ausgiebige Farbe, erscheint bald in den Rissen der Schalen, falls diese nicht gründlich gereinigt werden; Glasschalen sind am besten.

Nach dem Trocknen werden die getonten Bilder dunkler, woran man schon im Laufe der Arbeit denken muß. Die Reaktionen, die zum Entstehen des farbigen blauen Bildes führen, verlaufen manchmal nicht vollständig und es bleiben unveränderte Silbersalze übrig. Da dieser Umstand erst nach Jahren verderblich einwirkt — es entstehen Flecke (braunes Silbersulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus den Darmgasen, die immer in der Atmosphäre der Wohnräumlichkeiten enthalten sind) — wird in der letzten Zeit an-

geraten, die getonten Bilder mit einem schwachen Fixierbad zu fixieren. Der Farbton wird wohl etwas schwächer, aber das fällt hier bei der großen Färbungsfähigkeit des Berlinerblau nicht so auf.

3. Tonen mit Uranylsalzen.

Das Tonen mit Uranylsalzen ist auf der Reaktion zwischen der wässerigen Lösung von Kaliumferrozyanid mit löslichen Uranylsalzen aufgebaut. Es bildet sich je nach der Konzentration der Lösung ein roter, rotbrauner bis brauner Niederschlag von Uranylferrozyanid:

$$Fe = (CN)_6 \cdot (UO_2)_2$$

nach Lumière und Seyewetz oder wahrscheinlich Kaliumuranylferrozyanid:

$$Fe = (CN)_6 \begin{matrix} \diagup Ag \\ = (UO_2) \\ \diagdown (UO_2) \end{matrix} - \begin{matrix} Ag \diagdown \\ (UO)_2 = \\ (UO)_2 \diagup \end{matrix} (CN)_6 = Fe$$

der im Wasser unbedeutend löslich ist. Die tonende Lösung enthält hier rotes Blutlaugensalz und Uranylsalz, die bei Gegenwart einer organischen Säure in reinem Zustande aufeinander nicht reagieren. Sobald man aber das silberhaltige Bild in eine solche Lösung einlegt, reduziert es das rote Blutlaugensalz in gelbes, das Ferrizyanid in Ferrozyanid, das sofort im Zustande des Entstehens das gegenwärtige Uranylsalz ausscheidet. Wie beim Tonen mit Berlinerblau muß auch hier, und zwar in noch höherem Maße, darauf geachtet werden, daß die letzten Reste des Fixierbades aus der Kopie gut ausgewaschen sind; sonst treten die oben beschriebenen Schwierigkeiten ein, und zu ihnen gesellt sich noch eine weitere, die gewöhnlich zur Vernichtung des Bildes führt; es erhält so häßliche Flecke oder so „ausgefranste" Lichter, daß es nicht zu gebrauchen ist. Die Ursache liegt darin, daß teils an gewissen Stellen ein Abschwächen

entsteht, teils durch die anwesenden Eisensalze aus dem Wasser Berlinerblau sich bildet. Manchmal kommen auch bronzeglänzende Flecke vor. Das Beseitigen der letzten Spuren von Fixiernatron aus dem Bilde ist so durchzuführen, wie es beim Berlinerblau erklärt wurde (siehe das vorhergehende Kapitel). Sedlaczek macht in seinem Buche (l. c.) den Vorschlag, 100 ccm 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung anzuwenden, in der (ohne zu erwärmen) 3 g Salmiak und eine Spur Soda (0,01 g) aufgelöst werden; er stellt den Schlußpunkt des Prozesses durch die Probe mit Quecksilbernitrat fest. Aus Erfahrung kann ich sagen, daß es genügt, die Bilder dreimal je fünf Minuten lang in einer jedesmal erneuerten Lösung zu baden und am Schluß mit reinem Wasser abzuspülen. Man muß aber dem Charakter des Waschwassers etwas Aufmerksamkeit widmen, da bei größerem Eisengehalt auf dem getonten Bild auffallende blaue Flecke entstehen, die es vollkommen verderben. Man empfiehlt daher, mit destilliertem Wasser zu arbeiten oder, falls dieses nicht zur Hand ist, wenigstens mit Regenwasser, von dem wir uns schon überzeugt haben, daß es für unsere Zwecke genügt. Den Eisengehalt des Wassers erprobe man auf die Weise, daß man ungefähr 100 ccm mit einigen ccm konzentrierter Salpetersäure ansäuert und etwas 10prozentige Lösung von Rhodankalium beifügt. Sobald es sich nur schwach rosa verfärbt, kann man es verwenden; bei rosa oder roter Färbung ist es aber nicht geeignet. Wenn man nicht gerade Eile hat, kann man das Wasser abkochen und nach Abstehen und Auskühlen die klare Flüssigkeit abziehen oder noch besser abfiltrieren. Auch die verwendeten Lösungen müssen in tadellosem Zustand aus chemisch-reinen Stoffen und reinem Wasser bereitet

sein. Dasselbe, was von der Lösung des roten Blutlaugensalzes gilt, gilt auch von der des Uranylsalzes; bei Gegenwart von organischen Stoffen, deren Spuren z. B. mit dem Staub eindringen, zersetzen sie sich am Licht und werden braun. Man soll sie daher im Dunkel oder in gut schließenden Fläschchen aus gelbem Glase aufbewahren. Aus demselben Grunde darf man auch das Tonen nicht bei direktem Tageslicht, namentlich nicht bei grellem Sonnenlicht vornehmen. Es ist ratsam, bei gedämpftem Tageslicht oder noch besser bei künstlichem Licht zu arbeiten; dadurch werden die Lichter des Bildes vor dem Braunwerden geschützt. Das gelbliche Licht der künstlichen Lichtquellen stört hier die Beurteilung der Farbennuance nicht so sehr wie bei dem Berlinerblau, aber es läßt eventuell gelb gewordene Stellen übersehen. Die fertig gemischte Tonungslösung darf nicht unnötig lange in der Schale bleiben, weil sie sich durch auffallenden Staub rasch zersetzt. Sie soll gleich nach dem Vermischen der Ausgangslösungen verwendet werden, und das auch nur einigemal; bei längerem Arbeiten soll man sie öfters durch frische Lösung ersetzen. Die zu tonenden Drucke müssen brillant sein und unbedeckte Lichter aufweisen. Schlechte Bilder kann man durch Tonen nicht sehr verbessern.

Auch hier ist eine große Anzahl von Vorschriften veröffentlicht worden, und ich suche nur die besten aus.

Vogel gebraucht eine Lösung, welche folgendes enthält:

1prozentige Lösung Uranylnitrat .	25 ccm
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	25 ccm
Eisessig	5 ccm
Wasser	150 ccm

.Diese Vorschrift haben wir systematisch geprüft und gefunden, daß sie die notwendigen Bedingungen für Konzentration und Säuregehalt am besten erfüllt und vorzügliche Resultate gibt. Das Waschen der getonten Bilder muß sehr vorsichtig vorgenommen werden, am besten in Regenwasser in einer Schale bei steter Bewegung und nur so lange, bis die Reaktion des Kaliumferrizyanids verschwindet (ein Teil der Waschflüssigkeit darf durch eine Lösung von Eisenvitriol nicht mehr blau gefärbt werden). Die Essigsäure der Vorschrift kann auch durch 6 g Zitronensäure ersetzt werden, und die Resultate sind die gleichen.

Erhöhte Klarheit der Lichter erzielt man, wenn man statt der organischen Säuren chemisch-reine Salzsäure anwendet. Die Vorschrift für ein solches Bad ist folgende:

1prozentige Lösung Uranylnitrat .	25 ccm
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	25 ccm
1prozentige Salzsäure	5 ccm
Wasser	150 ccm

Mit gleichem Erfolg lassen sich auch andere anorganische Säuren verwenden: Schwefelsäure oder Fluorkieselsäure.

Nach der Behauptung von Bishamley (British Journal 1919, S. 324) wirkt die Gegenwart von Kaliumbromid günstig auf das Tonen ein, indem es die Lichter klar hält. Wir fanden, daß dem wirklich so ist und daß auch die Dauer des Tonens stark verkürzt wird, der warme braunrote Ton aber in einen kalten braunen übergeht. Es genügt, wenn wir unserem Bad, das Salzsäure enthält, auf 200 ccm 0,1 g Kaliumbromid beifügen.

Eine sehr schlechte Eigenschaft verraten mit Uranylferrozyanid getonte Bilder nach längerer Einwirkung der Atmosphäre. Die dunklen Schatten bekommen einen bronzenen Anhauch, der durch Verwandlung des Silbers in Silbersulfid entsteht. Viele Autoren, namentlich Pfeninger (Eder's Jahrbuch 1914) und Namias (Phot. Rundschau 1914, S. 301) geben aus diesem Grunde den Rat, nach dem Tonen die Bilder noch in einem schwachen Fixierbad zu fixieren. Wir haben den Vorschlag auf unseren Probestreifen, die unter dem Photometer kontrolliert wurden, ausgeführt und dabei festgestellt, daß der resultierende Ton nach 15 Minuten langem Baden in einer 5prozentigen Fixiernatronlösung ein wenig abgeschwächt war.

Namias führt eine Vorschrift an, bei welcher die Lichter der getonten Bilder vor dem Verfärben geschützt sind. Sie lautet:

Wasser, dest.	1000	ccm
Uranylnitrat	15	g
Oxalsäure	12	g
Kaliumchlorat	2,5	g
rotes Blutlaugensalz	6	g

Miethe fügt dem Bade Rhodankalium bei, wahrscheinlich in der Absicht, die dem Tone schädliche Wirkung der Ferrisalze aufzuheben und sie an das rote Eisenrhodanid zu binden. Seine Lösung für Sepiabraun enthält folgendes:

1prozentige Lösung Uranylnitrat .	30 Teile
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	20 Teile
konz. Salzsäure 1 : 10 . . .	12—14 Tropfen
Rhodanammonium 1 : 20	5 Teile
Wasser	80 Teile

Die weitestgehenden Studien über das Tonen mit Uranylsalzen unternahm Sedlaczek. Aus seinen Vorschriften sei hier die für dunkelbraune Färbung angeführt:

a) 10prozentige Lösung Uranylnitrat . .	5 ccm
b) 10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	2 ccm
c) 10prozentige Lösung neutr. Kaliumoxalat	5 ccm
10prozentige Salzsäure	1 ccm
Wasser	90 ccm

Ein warmer, brauner Ton:

5 ccm der Lösung a)
2 ccm der Lösung b)
5 ccm der Lösung c)
10 ccm gesättigte Aluminiumalaunlösung (d)
3 Tropfen 10prozentige Salzsäure
80 ccm Wasser

Ein rotbrauner Ton:

5 ccm der Lösung a)
2 ccm der Lösung b)
10 ccm der Lösung d)
5 ccm 10prozentige Seignettesalzlösung
5 ccm 10prozentige Weinsäurelösung
80 ccm Wasser

Man soll die Bäder nicht zu sehr erschöpfen; es ist zweckmäßig, in 100 ccm höchstens 4 Kopien 18×24 zu tonen.

Durch Urantonung werden die Kopien verstärkt, nur die Tonung nach Sedlaczek hat nicht diese Eigenschaft, wie Lüppo-Cramer bewies. Es handelt sich hier um die Ersetzung des Silbers durch die Gruppe UO_2 und nicht um eine physikalische Verstärkung. Nach

dem Handbuche der Fa. Schleussner gibt folgendes Bad eine kräftige Verstärkung:

1prozentige Lösung Uranylnitrat .	50 ccm
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	50 ccm
Wasser	100 ccm
5prozentige Weinsäurelösung . . .	7 ccm

Ohne Verstärkung tont nachfolgendes Bad:

10prozentige Lösung Uranylnitrat .	5 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	2 ccm
10prozentige Lösung Kaliumoxalat .	5 ccm
verdünnte 10prozentige Salzsäure .	1 ccm
Wasser	100 ccm

Den Uranylbildern fügt das Licht nur unbedeutenden Schaden zu; viel größeren Einfluß übt die Feuchtigkeit aus, indem die Bilder durch sie die Brillanz verlieren. Es ist daher ratsam, sie mit einem passenden Lack zu schützen. Empfohlen wird eine 5prozentige Lösung weißen Dextrins mit etwas Glyzerin; das Bild ist 5 Minuten lang in der Lösung zu baden, worauf man abtropfen und trocknen läßt. Auch Zaponlack (neutral) ist geeignet. Die Bilder sind gegen verdünnte Säuren nicht empfindlich, durch alkalische Lösungen werden sie aber sehr schnell vernichtet. Diesen Umstand kann man ausnützen, wenn die Lichter mit Uranylferrozyanid verfärbt sind und das Baden in 1prozentiger Salz- oder Salpetersäure zum Verbessern nicht genügend ist. Wir verwenden dann Wasser, dem wir stufenweise mehr und mehr 10prozentige Sodalösung zutropfen; darin lassen wir die Bilder so lange, bis die Lichter klar werden. Danach muß wieder im Wasser gewaschen werden. Trockene Kopien, die einen kalten Ton haben, kann man

mit Zerat anstreichen, damit sie Tiefe bekommen. Weist das getonte Bild kleine, blaue Punkte auf, so ist dies ein Beweis, daß das verwendete Wasser eisenhaltig oder das rote Blutlaugensalz auf seiner Oberfläche zersetzt war und diese Schicht durch Abspülen nicht beseitigt wurde. Schmidt sagt in seinem hier schon zitierten Buch, daß man dem entgehen kann, wenn man den tonenden Lösungen (vielleicht eher dem Wasser, aus dem sie vorbereitet wurden?) einige Tropfen 1prozentige Permanganatlösung beifügt.*) Auf andere Fehler der mit Uran getonten Kopien machte Lemaire (Phot. Korresp. 1905, S. 290) aufmerksam. Wenn das Wasser strömend über die getonten Bilder fließt, bilden sich infolge der Löslichkeit des Uranylferrozyanides Streifen. Es ist daher nur durch Einlegen in Schalen zu waschen. Auch beim Trocknen achte man darauf, daß auf den Bildern nicht Wassertropfen stehen bleiben. Weiter haben einige Klebemittel eine schädliche Wirkung auf die Färbung. Sie zeigt sich erst nach ungefähr zehn Tagen.

In einer verdünnten Natrium- oder Ammoniumsulfidlösung verschwindet der rotbraune Ton, und es bildet sich das braune Silbersulfid. Man kann, falls nicht durch nachfolgendes Fixieren das Silber entfernt wurde, die Bilder durch 1prozentige Lösung von Kupfersulfat auf einen rosabraunen Ton umtonen. Wenn man statt dessen eine 1prozentige Lösung von Eisenchlorid verwendet, erhält man eine grünlichbraune Schattierung. Durch Schwefelwasserstoffwasser dunkelt der Ton der Bilder nach, da Silbersulfid entsteht.

*) Ein guter Schutz gegen blaue Flecke ist kurzes Baden in 10prozentiger Oxalsäurelösung vor dem Tonen.

4. Tonen mit Kupfersalzen.

Im Gegensatz zu den Ferri- und Uranylsalzen gibt das Cuprosalz nicht nur mit dem Kaliumferrozyanid, sondern auch mit dem Ferrizyanid, d. i. mit dem roten Blutlaugensalz, im Wasser unlösliche Niederschläge. Weil man aber beim Tonen klare Lösungen ohne Satz benützen muß (was die Bedingung für gleichmäßige Färbung der mit Silber bedeckten Stellen und für Reinheit der Lichter ist), so ist ein Medium aufzusuchen, in dem sich das Kupferferrizyanid auflöst, das Ferrozyanid sich aber nicht verändert. Wie bekannt, löst sich im Ammoniak der größte Teil der Cuprosalze, und es entstehen komplexe Cupraminsalze, aber diese starke Base müßte im Ueberschuß angewendet werden und würde die Gelatine beschädigen.

Von anderen Substanzen, die ähnlich aber schwächer reagieren, ist das Ammoniumkarbonat anzuführen. Ein solches Tonbad bereitet man durch Auflösen von 5 g Kupfervitriol (Kupfersulfat) in 1 Liter Wasser und Zufügen von so viel gesättigter Lösung von Ammoniumkarbonat, das sich der entstandene Niederschlag eben wieder auflöst; dazu wird eine Lösung von 12 g rotem Blutlaugensalz in 700 ccm Wasser und von neuen so viel Ammoniumkarbonat in Kristallen zugegeben, bis die Lösung wieder klar wird. Mit dieser Lösung läßt sich ganz gut tonen, aber ihre langwierige Bereitung zwang die Photochemiker, sich nach einem anderen praktischeren Bade umzusehen. Das Ferrizyanid ist viel leichter in der Lösung zu erhalten, wenn man Salze einiger organischer Säuren, besonders der Zitronensäure, zugibt. Ausgezeichnet ist die Vorschrift, die Ferguson

zuerst veröffentlicht hat („Phot. Journ." 1900, S. 133) und die allgemein benützt wird. Man mischt nacheinander:

10prozentige Lösung Kupfervitriol .	75 ccm
10prozentige Lösung neutr. Kaliumzitrat	570 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	66 ccm

Dieses Bad gibt je nach der Dauer des Tonens und nach dem Charakter des Papiers eine Färbung von angenehm rotbrauner Farbe, kupfer- bis purpurfarben. Bei der Bereitung des Bades ist die Lösung des Kupfervitriols in die des Kaliumzitrats zu gießen und nicht umgekehrt, weil einmal ausgeschiedene Cuprozitrate sich nur sehr schwer auflösen. Dies kann nicht vorkommen, wenn man auf die vorgeschriebene Weise vorgeht.

Das Tonen mit Kupferferrozyanid unterzog Sedlaczek in seinem Buche einer kritischen Analyse und fand, daß aus einer ganzen Reihe von untersuchten Tonbädern nur ein einziges eine Tonung mit reinen Lichtern gab; der Ton war aber nur ein Braun, das man durch ein Uranylbad schöner erzielen kann. Wenn wir aber an die Reinheit der Lichter keine zu strenge Forderungen stellen, so läßt sich eine Reihe von Vorschriften anführen, die in verschiedenen Schattierungen tonen. Sedlaczek konstatierte weiter, daß die Zeitdauer des Tonens von der Reaktion des Tonbades abhängig ist. Alkalische Bäder, z. B. solche mit Ammoniumkarbonat (siehe oben), tonen sehr schnell, neutrale und saure viel langsamer. In sauren Lösungen scheidet sich Kupferferrozyanid in brauner Nuance aus.

Sedlaczek verwendete ähnlich kombinierte Lösungen wie Ferguson, und außer dem Kaliumzitrat nahm er zur Klärung des Bades auch Ammoniumoxalat.

Von allen untersuchten Bädern gab das nachstehende den besten violettroten Ton:

20 ccm gesättigte Ammoniumoxalatlösung, zu der man folgendes zugießt:
10prozentige Lösung Kupfervitriol . . 4 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz . . . . . 3 ccm
10prozentige Lösung Ammoniumkarbonat . . . . . 1 ccm
Wasser . . . . . ungefähr 80 ccm

Eine kirschrote Nuance, aber mit etwas bedeckten Lichtern, erzielt man mit folgender Lösung:

gesättigte Ammoniumoxalatlösung . 20 ccm
10prozentige Lösung Kupfervitriol . 4 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz . . . . . 3 ccm
gesättigte Oxalsäurelösung . . . . 1 ccm
Wasser. . . . . ungefähr 80 ccm

Außer Sedlaczek studierte auch Namias (Eder's Jahrbuch 1902, S. 121) das Tonen mit Cuprosalzen; er war eigentlich der erste, der ihre Verwendung vorschlug. Aus seinen Vorschriften sei die angeführt, die einen kupferroten bis violetten Ton gibt:

Man löst

10 g Kupfervitriol . . . . in 300 ccm Wasser
100 g Seignettesalz . . . . in 300 ccm Wasser
5 g rotes Blutlaugensalz . in 400 ccm Wasser

Man gießt die erste Lösung in die zweite, fügt die dritte bei und gibt noch so viel Ammoniak zu, bis sich der Niederschlag auflöst. Nach dem Tonen ist vor dem Waschen erst Baden in verdünnter Salzsäure (1 : 200) zu empfehlen.

Zum Tonen mit Kupfersalzen sind nur durch gutes Auswaschen vollständig von Fixiernatron befreite Bilder

geeignet; die letzten Fixiernatronspuren, die Flecke verursachen würden, entfernt man am besten in der Weise, wie es in dem Abschnitt über Tonen mit Ferriferrozyanid beschrieben wurde. Die fertig gemischten Tonbäder sind nicht sehr haltbar, und direktes Licht schadet ihnen. Die getonten Bilder sind gut in Wasser zu waschen, gegen das sie nicht so empfindlich sind wie die mit Ferri- und Uransalzen getonten, weil das Hachettbraun, das hier das färbende Prinzip ist, sich im Wasser nicht löst. Sie sind ferner in verdünnten Säuren und auch in Basen unveränderlich. Durch das Tonen werden hier die Bilder weder geschwächt noch verstärkt, so daß keine Korrektion für richtigen Ton zu beachten ist. Ratsam ist es, die Bilder nicht zu lange im Tonbade zu lassen, da sie sonst in den dunklen Partien die Tranparenz verlieren und Disharmonien im Bild entstehen. Eine gar zu kurze Zeit ist aber für das Tonen auch nachteilig; in den Tiefen bildet sich ein violettbrauner Ton, in den Halbschatten dagegen ein roter. Der Grund ist darin zu suchen (nach Sedlaczek), daß der Niederschlag des Cuproferrizyanides nur geringe Deckfähigkeit besitzt, daß also bei unvollkommener Verwandlung des schwarzen Silberbildes in das rote des Cuproferrozyanides sich in den Schattenpartien beide Färbungen in eine braune vereinigen. Die getonten Bilder sind ziemlich haltbar, werden aber ganz zerstört, wenn vor dem Tonen das Fixiernatron nicht vollständig beseitigt wurde, wie ich schon früher bemerkt habe.

Das Tonen mit der Lösung von Ferguson kann auch bei Tageslicht vorgenommen werden, und die Resultate sind die gleichen wie bei künstlichem Licht; nicht nur verändern sich die Lichter nicht beim Tonen, auch die Gelatine nimmt kein Hachettbraun von

den ausgetonten Stellen an. Auch die Lösungen selbst sind bei Tageslicht ziemlich gut haltbar; in der Schale vermengt, werden sie erst im Laufe einer Stunde trüb. Durch Verdünnung des Bades ist keine Veränderung des warmen Tones wahrzunehmen, nur die Dauer des Tonens wird verlängert. Durch Erhöhen der Menge der Zitronensäure in der Vorschrift ändert sich der Farbton nach ziegelrot, aber das Bad trübt sich schneller; bei Erhöhung der Alkalität wird die Intensität der Färbung schwächer, bis das Bad bei einer bestimmten Menge nur noch bleicht. Einen starken Einfluß hat das Beifügen von Kaliumbromid zum Bade; die Intensität des Tones wird mit der steigenden Menge dieses Salzes größer und die Färbung geht ins Violette über. Die besten Resultate gab nachstehendes Bad:

Fergusons Lösung	200 ccm
Kaliumbromid	0,1 g

Die gewonnenen Töne kann man durch Einwirken von Amidolentwickler in einen braunen dunklen Ton, durch eine Lösung von 1prozentigem Natriumsulfid in eine gelbbraune, lichte Nuance überführen.

Es wird geraten, das Tonen mit Kupfersalzen in zwei aufeinander folgenden Bädern auszuführen. Namias (Phot. Korresp. 1907, S. *229*) machte darauf aufmerksam, daß keine Vorschrift einen schönen roten Ton gibt, da nicht alles Silber im Bilde durch Kupferferrozyanid ersetzt wird, weshalb er die getonten, gut gewaschenen Bilder noch in folgende Lösung legt:

Kupfervitriol	50 g
Natriumchlorid	20 g
Wasser	1000 g
Konz. Salzsäure	10 g

Er gibt weiter den Ratschlag, die Bilder nach dem Auswaschen in eine 10prozentige Lösung von Fixier-

natron zu bringen, die mit Borsäure gesättigt ist. Er will damit nicht nur die Haltbarkeit erhöhen, sondern auch den Ton in den Lichtern und Schatten aufeinander einstimmen. Es ist selbstverständlich nötig, nachher wieder gut auszuwaschen. Nach meinen Erfahrungen hat Fixieren einen guten Einfluß auf die Haltbarkeit der Bilder, aber es darf nicht zu lange ausgedehnt werden, sonst wird der Farbton abgeschwächt.

Aehnliche Vorschriften gibt Sydney Carr („Amateur-Photograph" 1910, Nr. 1331) für rote Töne an. Man legt einwandfreie Bilder (auf Bromsilber- oder Gaslichtpapier) erst in folgende Lösung ein:

a) Neutr. Kaliumoxalat	7,2	g
Kupfervitriol	1,4	g
Eisessig	6	Tropfen
rotes Blutlaugensalz	1	g
Ammoniumaluminiumalaun	3,6	g
Wasser	300	ccm

Hier läßt man sie eine genügend lange Zeit, dann spült man ab und gibt sie auf 5 Minuten in folgende Lösung:

b) Kupfersulfat	10	g
Kochsalz	2	g
Konz. Salzsäure	15	Tropfen
Wasser	150	ccm

Ueber den Charakter der mit Kupfersalzen getonten Kopien sprachen A. und L. Lumière und B. Seyewetz (l. c.) die Ansicht aus, daß sie Doppelferrozyanide enthalten, die wahrscheinlich ein Gemisch nachstehender Substanz:

$$Fe=(CN)_6=\begin{matrix}\diagup Ag & Ag\diagdown\\ Cu & Cu\\ \diagdown Cu-&-Cu\diagup\end{matrix}=(CN)_6=Fe$$

mit

$$Fe=(CN)_6\begin{matrix}\diagup Cu\\ \diagdown Cu\end{matrix}$$

sind.

5. Anwendung der Kobaltsalze.

Die älteren Vorschriften gebrauchen die Kobaltsalze zum indirekten Tonen nach Ausbleichen des Bildes (Sedlaczek, S. 91, Winthrope-Somerville 51, Camera Kunst 1910). Die Vorschriften, die grüne Töne ergaben, fanden keine große Verbreitung; sie werden noch bei anderer Gelegenheit behandelt werden.

Zur Zeit unserer Versuche veröffentlichte Strauß in der Phot. Rundschau 1923, S. 69, eine Beschreibung des Tonens mit Kobalt auf violette Töne. Sein Prinzip ist folgendes:

Das im Tonbade befindliche Kobaltsalz gibt mit dem Kaliumzitrat einen Komplex von begrenzter Haltbarkeit, der mit dem roten Blutlaugensalz eine Lösung bildet. Wenn man das Ferrizyanid dieses Komplexes oder seinen Ueberschuß im Tonbade in Ferrozyanid überführt, so entsteht ein unlöslicher Niederschlag, der Kobalt enthält. Auch diese Substanz muß ein Komplex des Kobaltferrozyanides und Kaliumzitrats sein, denn es unterscheidet sich stark vom einfachen $Co_2 Fe/CN/_6$. Es ist aber nicht das Endprodukt, sondern nur eine Uebergangssubstanz, denn am Schluß bildet sich doch das rote Kobaltferrizyanid, und dieses ist teilweise im Zitrat löslich. Durch Beigabe von Zitronensäure zum Bade wird seine Löslichkeit viel kleiner.

Praktisch wird das Tonen nach Angabe von Strauß durch die Kombination des roten Blutlaugensalzes, der Zitronensäure, des Kaliumzitrats und Kobaltsulfats ausgeführt; nach dem Tonen und Entstehen des Ferrozyanids wird oxydiert, um den Schlußton zu erzielen.

Bilder auf Entwicklungspapier mit brillanten Lichtern

werden, gut fixiert und gründlich ausgewaschen, zuerst auf 15 Minuten in folgendes Bad gebracht:

10prozentige Lösung Kobaltsulfat	2	ccm
10prozentige Lösung Kaliumzitrat	15	ccm
10prozentige Lösung Zitronensäure	½—1	ccm
20prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	0,8	g
Wasser, am besten destilliertes	65	ccm

Nachher wird das Bild gewaschen und 3 Minuten in folgendem Bad behandelt:

Wasser	100	ccm
20prozentige Lösung Natriumnitrit	20	Tropfen
konz. Salzsäure	10	Tropfen

Der entstandene Ton ist violettrot. Das Oxydationsbad kann auch durch ein anderes, in dem eine Säure und eine oxydierende Substanz enthalten ist, ersetzt werden.

Da der Autor von der Wirkung verschiedener Reagenzien auf seine Tonung keine Angaben macht, holen wir es nach einer Reihe von Versuchen nach. Durch Waschen in fließendem Wasser, das länger als 15 Minuten währt, wird der satte Ton etwas abgeschwächt. Die Dauer des Tonens im ersten Bade soll nicht kürzer als 15 Minuten sein, aber auch nicht länger, da sich sonst die Lichter teilweise verfärben. Die Färbung ist gegen Alkalien unempfindlich; eine 5prozentige Sodalösung veränderte im Laufe von 3 Minuten den Ton nicht; 5prozentige Salzsäure verdunkelt die Farbe; sie wird violett und verliert an Lebhaftigkeit. Die Färbung verträgt ganz gut ein neutrales Fixierbad, in einem sauren Bad löst sich der Ton ein wenig auf. Das Licht wirkt hier nicht sichtlich auf unbedeckte Stellen ein. Das Kobaltsulfat kann auch durch Kobaltnitrat

ersetzt werden. Ein mit Amidolentwickler getontes Bild bekommt pechschwarze Schatten, wahrscheinlich mengt sich dem ausgeschiedenen Silber das schwarze Kobalthydroxyd bei.

Als wir bei unseren Versuchen das Ammoniumzitrat durch andere organische Salze ersetzen wollten, fanden wir, daß das Bild sich um so schneller ohne Oxydation auf einen violetten Ton verfärbte, je weniger haltbar das verwendete Bad war. Wenn man gleichzeitig Zitronensäure beifügte, ließ sich ein direkt tonendes Bad zusammenstellen, das aber recht wenig haltbar war.

Das vorteilhafteste Bad, das den gut fixierten und gut ausgewaschenen Bildern in kurzer Zeit direkt einen angenehmen rotvioletten Ton gibt, ist folgendes:

10prozentige Lösung Kobaltnitrat ch. r.	12 ccm
10prozentige Lösung Kaliumzitrat .	150 ccm
10prozentige Lösung Zitronensäure .	100 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	10 ccm

Die Färbung ist satter als die nach der Originalvorschrift von Strauß und es ist kein Oxydationsbad mehr nötig; der Prozeß wird auf diese Art einfacher. Bei Bereitung des Bades gießt man in die erste Lösung erst die zweite, dann die dritte und endlich die vierte.

Andere in der Literatur angeführte Vorschriften gaben uns keine befriedigenden Resultate.

Wir versuchten, ob man dem Bade Kupfer, Nickel, Eisen oder Uranylsalze beifügen und so den Ton ändern kann, aber die Wirkung war nur ungünstig.

6. Tonen mit Molybdänsalzen.

Wenn das rote Blutlaugensalz in Gegenwart von fein verteiltem Silber auf eine Lösung von Molybdänsalzen

einwirkt, scheidet sich ein brauner Niederschlag von Molybdänferrozyanid aus:

$$4\,K_3\,Fe\,(CN)_6 + 4\,Ag = 3\,K_4\,Fe\,(CN)_6 + Ag_4\,Fe\,(CN)_6$$

$$[Fe(CN)_6]^{\prime\prime\prime\prime} + 2\,Mo^{\cdot\cdot} = Mo_2Fe(CN)_6$$

Obgleich viele Autoren dies anführen (z.B. Namias, Eder's Jahrbuch für Photographie 1895, S. 480), fand ich doch keine brauchbaren Tonungsvorschriften in der Literatur. In unserem Laboratorium haben die Herren A. Hofbauer und Z. Čermák das Verstärken der Negative auf Grund der oben angeführten Reaktionen studiert; sie gaben einen Bericht über ihre Resultate in der „Photographischen Rundschau" 1922, S. 159. Der Grund, warum sich bis jetzt noch niemand mit diesem Problem im Hinblick auf Tonung befaßt hat, liegt darin, daß sich hier immer folgende Schwierigkeiten zeigen:

1. Die Färbung löst sich in schwach alkalischen Flüssigkeiten, ja sogar in großen Mengen Wasser.
2. Die Molybdänsalze koagulieren stark die Gelatine und verhindern das Eindringen des Tonbades in die Schichte.
3. Der Niederschlag $Mo_2\,Fe\,(CN)_6$ selbst ist voluminös und erschwert den Zutritt des Bades zum noch nicht veränderten Silberbild.
4. Die Gegenwart von Spuren der Eisensalze ergibt unschöne Flecke.
5. Die Molybdänsalze sind verhältnismäßig wenig bekannt.

Da sich das Tonen mit Molydänsalzen in vieler Hinsicht dem allgemein bekannten Tonen mit Uranylsalzen nähert, versuchten wir, auf den Analogien und den dort gemachten Erfahrungen fußend, systematisch zu einem Bade zu gelangen, das auch in den Händen des Laien gute Resultate geben kann.

Will man eine rotbraune, sehr intensive Färbung erzielen, so bereitet man folgendes Bad:

2prozentige Lösung Ammoniummolybdat ch. r.	100 ccm
2prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz ch. r.	100 ccm
konz. Salzsäure chr. r.	2 ccm
10prozentige Kaliumbromidlösung ch. r.	2 Tropfen

Bei steter Bewegung der Schale läßt man das Bad ungefähr 2 Minuten einwirken, dann nimmt man die Kopie heraus und legt sie in ½prozentige Essigsäure; nach zwanzig Minuten wäscht man in der Schale und nimmt dabei nach je 5 Minuten frisches destilliertes Wasser.

Schon eine kurze Einwirkung des Fixierbades, als einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit, schädigt die gewonnene Färbung; Oxydationsbäder und auch Lösungen reduzierender Salze ändern den Ton und verursachen Flecke. Durch Zufügen von Fe-, UO_2-, Co-, Cu- oder Mn-Salzen werden keine neuen Töne gewonnen.

Ein sehr schöner Karminton entsteht in einem Bade, welches in 200 ccm folgendes enthält:

Ammoniummolybdat	2 g
rotes Blutlaugensalz	2 g
konz. Salzsäure	2 ccm
Kaliumbromid	0,02 g
Rhodanammonium	10 g

Mit diesem Bade getonte Bilder sind mit destilliertem Wasser, das schwach mit Essigsäure angesäuert ist, abzuspülen. Das Verfahren ist nicht ganz sicher.

7. Direkte Anwendung der Vanadiumsalze.

Die Salze dieses seltenen Metalles kamen für Tonung lange nicht in Betracht. Der Grund lag darin, daß sowohl das Ferrozyanid wie auch das Ferrizyanid nur

sehr wenig intensiv gefärbt sind. Nur die Beobachtung von Namias, daß zweiwertige Vanadsalze im Tonbade, das ein Ferrisalz, Blutlaugensalz und Oxalate enthält, grüne Töne geben, wurde ausgenützt. Dieses Bad wird im Kapitel der Kombinationen besprochen werden.

Wir begannen unsere Versuche mit der Lösung der Substanz $V_2 Cl_4$, wie sie im Handel von der Fa. Schering eingeführt ist, und suchten ein Medium, welches das einfache Vanadion in ein Komplex überführt und das Bilden eines Niederschlages mit dem Kaliumferrizyanid verhindert, ohne gegen das Entstehen des $V_2 Fe/CN/_6$ zu reagieren. Es fand sich, daß ein Bad folgender Zusammensetzung:

10prozentige Lösung Vanadiumchlorür	10 ccm
10prozentige Lösung Kaliumoxalat	100 ccm
Salzsäure	15 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	10 ccm

mit destilliertem Wasser auf 200 ccm verdünnt, im Laufe von 3 Minuten klar gelb tont; die Lichter sind belegt, wenn auch fast unmerklich. Salze anderer organischer Säuren, z. B. der Zitronensäure, sind nicht verwendbar. Durch Beigabe von ca. 0,2 g Kaliumbromid verstärkt sich die Färbung und die Lichter werden klar.

Da das geläufigste Vanadiumsalz das Ammoniumvanadat ist, versuchten wir weiter diese Substanz und gelangten nach einer Reihe systematischer Versuche zu folgender Vorschrift:

Ammoniumvanadat	3 g
konz. Salzsäure	20 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz	10 ccm
dest. oder Regenwasser	170 ccm

Der gewonnene zitronengelbe Ton unterscheidet sich keineswegs von dem früher angeführten.

Eine sehr frappante Wirkung auf die entstandene Färbung hat eine 1prozentige Ammoniaklösung. Die getonten und mit Ammoniak abgespülten Kopien bekommen eine braune, sehr haltbare Farbe.

8. Nickel- und Mangansalze.

Obwohl die Ionte dieser Salze mit den Blutlaugensalzen farbige Niederschläge geben, ist es uns nicht gelungen, mit ihnen mit Sicherheit so zu tonen, daß die Lichter nicht belegt werden und der Farbton haltbar ist.

9. Tonen durch Kombination.

Wenn wir die Elemente, die mit den Blutlaugensalzen eine satte Färbung geben, in Betracht ziehen, sind bei diesen sechs Elementen resp. Radikalen Kupfer, Kobalt, Eisen, Uranyl, Vanadium und Molybdän folgende Kombinationen möglich:

Cu Co	Co Fe	Fe $(UO)_2$	$(UO)_2$ V	V Mo
Cu Fe	Co $(UO)_2$	Fe V	$(UO)_2$ Mo	
Cu $(UO)_2$	Co V	Fe Mo		
Cu V	Co Mo			
Cu Mo				

Aus drei Elementen:

Cu mit Co Fe; Fe $(UO)_2$; Co $(UO)_2$; Co V; Co Mo; Fe V; Fe Mo; $(UO)_2$ V und $(UO)_2$ Mo Co Fe $(UO)_2$; Co Fe V; Co Fe Mo; Co $(UO)_2$ V; Co $(UO)_2$ Mo.
Fe $(UO)_2$ V; Fe $(UO)_2$ Mo;
$(UO)_2$ V Mo;

Von ihnen kommen mit Rücksicht auf den chemischen Charakter nur die nicht unterstrichenen zur Anwendung kommen. Die anderen scheiden sich gegenseitig aus, z. B. der alkalische Charakter des Kupferbades verträgt sich nicht mit dem sauren des Ferribades; oder in Bädern, die ein Kobaltsalz enthalten, bildet sich durch die Wirkung anderer Salze ein Niederschlag usw.

Am nächsten verwandt sind die Ferri- und Uranyltonbäder, und der Gedanke einer Kombination dieser Bäder lag daher nahe. Das Resultat ist überraschend, indem ein sehr feuriges Malachitgrün erzielt wird. Zu empfehlen ist folgendes Ferriuranylbad, das man nach L. Clerc („Phot. Mitteil." 1900, S. 173) durch Mischen nachstehender drei Lösungen bereitet:

a)	Eisessig	10 ccm
	Wasser	100 ccm
	rotes Blutlaugensalz	1 g
b)	Eisessig	10 ccm
	Wasser	100 ccm
	Uranylnitrat	1 g
c)	Eisessig	10 ccm
	Wasser	100 ccm
	Ferriammoniumzitrat	1 g

Die Bilder bleiben so lange im Bade, bis der Malachitton erreicht ist, dann werden sie unter Berücksichtigung aller Regeln, die beim Tonen mit Uranylsalzen beschrieben wurden, mit wenig Wasser gewaschen. Die Färbung ist sehr haltbar, ich habe in meiner Sammlung seit einigen Jahren ein nicht lackiertes Bild, welches bis jetzt seinen Originalton behalten hat und ohne Flecke ist.

Eine andere sehr angenehme grasgrüne Färbung entsteht in einem Bade, das eine Kombination Vanadium-

Eisen enthält; nach den Angaben des Handbuches für die Papiere der Fa. Gaevert mengt man folgende Lösungen:

a)	Wasser dest.	100	ccm
	Vanadiumsubchlorid	0,2	g
	Eisenchlorid	0,1	g
	Ferrioxalat	0,1	g
b)	Wasser dest.	100	ccm
	rotes Blutlaugensalz	0,2	g
	gesättigte Oxalsäurelösung	12	ccm

Die entstandene Farbe ist feurig gelbgrün; sie bildet sich durch die Kombination des Berlinerblau mit dem gelben Vanadferrozyanid $V_2Fe(CN)_6$. Sie ist gegen Alkalien empfindlich; durch verdünnte Säuren, z. B. Oxalsäure, wird die Nuance dunkler und die Lichter bleichen aus.

Noch eine andere Kombination hat in der „Photographischen Korrespondenz" 1927, Nr. 2, S. 33, E. Wahl beschrieben. Es handelt sich um eine grüne Färbung, welche man mit Hilfe von Titan- und Eisensalzen entwickeln kann.

Das fertige Tonungsbad ist folgendermaßen zusammengestellt:

Titansulfatlösung, 10prozentig	100	ccm
Oxalsäure, gesättigte Lösung	25	„
Glycerin	50	„
Ammoniumalaun, gesättigte Lösung	50	„
Ferrioxalat, gesättigte Lösung	4	„
Wasser	1000	„
Rotes Blutlaugensalz	1	g

Zur Darstellung von Titansulfatlösung löst man 354 g Kaliumtitanooxalat in der zehnfachen Menge von destilliertem Wasser und 80 g Aetznatron in 300 ccm Wasser. Beide Lösungen sind kalt unter Rühren zu mischen und nach einigen Stunden der Niederschlag abzufiltrieren und

gut zu waschen. Die nicht getrocknete Substanz wird unter fortwährendem Rühren mit 60 ccm Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen gelöst; dann verdünnt man mit 1600 ccm destilliertem Wasser und nimmt 100 ccm zur Bereitung des obenerwähnten Tonbades.

Die Resultate sind kaum besser als die mit Vanadiumsalzen in Kombination mit Eisensalzen. Wenn man das Ferrisalz wegläßt, so erscheint ein blaßgelbes Titanbild, das man leicht mit Rhodamin in rote, mit Auramin in feurig gelbe Tonungen überführen kann.

II. Uebertonen der mit Eisenzyanverbindungen getonten Kopien durch Metallsalze.

Bei der Einwirkung der Tonbäder auf das Silber des positiven Bildes entsteht neben dem farbigen Ferrozyanid auch das weiße Silberferrozyanid, so daß die Färbung in verschiedenen Fällen nicht genügend satt ist. Die Erfahrung lehrte, daß man auch diesen Komplex in ein farbiges Salz überführen und so außer einer Verstärkung des Tones noch eine Veränderung erzielen kann.

Die entsprechend getonten Bilder wurden zerschnitten und ein Drittel des Bildes wurde auf drei Minuten in eine Lösung von *2* g eines geeigneten Salzes eingelegt, das zweite in dieselbe Lösung, die aber mit *2* ccm Salzsäure angesäuert wurde.

α) Das Uebertonen der mit Uranylferrozyanid in folgendem Bade braunrot gefärbten Bilder:

1prozentige Lösung Uranylnitrat	25 ccm
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz . .	25 „
1prozentige Salzsäure	6 „

auf 250 ccm mit dest. Wasser verdünnt,

ergab

Durch Einwirkung von	in nichtangesäuertem Bad	im angesäuerten Bad
1. Uranylnitrat	die Färbung dunkelt etwas nach, die Lichter werden gelb	die Färbung wird sehr dunkel, die Lichter bleiben ein wenig hell
2. Ferriammoniumalaun	die Farbe geht von rotbraunem Ton in Grünbraun über, die Lichter werden gelb	die Farbe geht in Dunkelblaugrün über, die dunkelsten Partien ändern sich langsam
3. Ferrosulfat (Eisenvitriol)	die Farbe geht in Blaugrün über, die Lichter werden gelb	die Farbe geht in klares Blau über
4. Kupfervitriol	die Nuance geht in Rosa über	wie bei Nr. 3, das Bild wird schwächer
5. Kobaltnitrat	die Farbe geht allmählich in Grünbraun über, nach Oxydation in einem Natriumnitritbade (S. 54) in Violettbraun	wie bei Nr. 4, die Farbe geht in Grün über, die dunkelsten Partien ändern sich allmählich; durch Oxydation dasselbe Phänomen wie im neutralen Bade
6. Ammoniummolybdat	ohne Wirkung	wird etwas dunkler
7. Vanadylchlorid	die Lichter werden bläulich, der Abdruck schwächer	wird gelb
8. Mangansulfat	das Bild wird schwächer und färbt sich schwach violett	wird schwächer

β) Blaue, mit Ferriferrozyanid in folgendem Bade getonte Bilder:

1prozentige Lösung Ferriammoniumalaun . .	60 ccm
1prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz . .	20 „
1prozentige Salzsäure	15 „
Wasser	50 „

Durch Uebertonen im Bade mit	in nichtangesäuertem Bad	im angesäuerten Bad
1. Uranylnitrat	der Ton ändert sich nicht	ohne Veränderung
2. Ferriammoniumalaun	die Lichter werden gelb	die Schatten verlieren an Intensität und die Lichter färben sich bläulich
3. Ferrosulfat (Eisenvitriol)	die Lichter werden gelb	das Bild wird schwächer
4. Kupfervitriol	das Bild verliert an Intensität	das Bild verliert an Intensität
5. Kobaltnitrat	das Bild verliert an Intensität	das Bild verliert an Intensität und die Lichter färben sich bläulich
6. Ammoniummolybdat	übt keine Wirkung aus	übt keine Wirkung aus, die Lichter färben sich bläulich
7. Vanadylchlorid	die Lichter werden blau, die Nuance geht ins Grüne über	schwächt ab
8. Mangansulfat	das Bild nimmt einen kalten Ton an	schwächt ab

γ) Rosabraune, mit Kuproferrozyanid in folgendem Bade getonte Bilder:

10prozentige Lösung Kupfervitriol . . . 15 ccm
10prozentige Lösung Kalziumzitrat . . . 120 ccm
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz 13,5 ccm
10prozentige Lösung Kaliumbromid . . . 1,5 ccm

Durch Uebertonen im Bade mit	in nichtangesäuertem Bad	im angesäuerten Bad
1. Uranylnitrat	der rosabraune Ton geht in Lichtbraun über	der rosa Ton geht in Dunkelbraun über
2. Ammoniumferrialaun	wird violett und die Lichter werden gelb	der Ton geht in Braunviolett über
3. Ferrosulfat (Eisenvitriol)	geht von Rosa in Violettbraun über	geht von Rosa in Violettbraun über
4. Kupfervitriol	geht von Rosa ein wenig in Braun über	geht in Ziegelrot über
5 Kobaltnitrat	geht in Braun über	geht in Braun über und wird etwas stärker
6. Ammoniummolybdat	ohne Veränderung	ohne Veränderung
7. Vanadylchlorid	geht von Rosa in Violett über, die Lichter werden blau	geht in Gelbbraun über
8. Mangansulfat	geht in Braun über	geht von Rosa in Braun über

δ) Uebertonen der mit Kobaltferrizyanid in folgendem Bade violett gefärbten Bilder:

10prozentige Lösung Kaliumzitrat	150 ccm
10prozentige Lösung Kobaltnitrat	12 „
10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz .	10 „
10prozentige Zitronensäure	100 „

Durch Uebertonen mit	in nichtangesäuertem Bad	im angesäuerten Bad
1. Uranylnitrat	ohne Veränderung	unmerkliches Verdunkeln
2. Ferriammoniumalaun	die Lichter werden gelb	geht in Dunkelviolett über
3. Ferrosulfat (Eisenvitriol)	die violette Färbung schwindet und es entsteht ein grünlich-brauner Ton	der Ton geht in Bläulich bis Dunkel-indigo über, bei geringerer Konzentration des Ferrosulfats in Violett
4. Kupfervitriol	geht von Violett in Braunrot über	der ursprünglich violette Ton wird stärker
5. Kobaltnitrat	ohne Veränderung	dunkelt etwas nach
6. Ammoniummolybdat	ohne Wirkung	dunkelt etwas nach
7. Vanadylchlorid	die Färbung schwindet, die Lichter werden blau	die Lichter erhalten eine schwachgelbe Nuance
8. Mangansulfat	ohne Veränderung	dunkelt ein wenig ins Violette nach

ε) Uebertonen brauner, mit Molybdänferrozyanid getonter Bilder:

In einer Lösung, welche folgende Substanz enthält:	nichtangesäuertes Bad	angesäuertes Bad
1. Uranylnitrat	das Bild erhält einen etwas lebhafteren Ton	dunkelt stark nach
2. Ferriammoniumalaun	färbt im ganzen blau	wird intensiv blau
3. Ferrosulfat (Eisenvitriol)	färbt im ganzen blau	wird blau
4. Kupfervitriol	die Lichter werden rosa, der braune Ton schwächer	es entsteht Hachette's Braun
5. Kobaltnitrat	die Farbe schwindet, die Lichter erhalten einen rosa Ton und die Schatten einen schwarzen	dasselbe wie im neutralen Bade
6. Ammoniummolybdat	löst die Färbung auf	wird etwas stärker
7. Vanadylchlorid	wird im ganzen gelb	die Lichter werden gelb, die Schatten schwarz
8. Mangansulfat	wird schwächer	wird schwächer

ζ) Uebertonen des gelben Vanadiumferrozyanids:

In einer Lösung, welche folgende Substanz enthält:	nichtangesäuertes Bad	angesäuertes Bad
1. Uranylnitrat	wird etwas braun	wird unmerklich braun
2. Ferriammoniumalaun	die Lichter werden gelb, der Ton geht in Grün über	wird grün
3. Ferrosulfat (Eisenvitriol)	wird dunkel und die Lichter werden etwas grün	die Farbe geht in Lichtgrün über
4. Kupfervitriol	das ganze Bild erhält eine rotbraune Färbung	wird etwas dunkel
5. Kobaltnitrat	wird dunkel, mit einem Stich ins Grüne	dunkelt etwas nach
6. Ammoniummolybdat	ohne Wirkung	wird etwas grünlich
7. Vanadylchlorid	die Lichter werden blau	schwächt etwas ab
8. Mangansulfat	dunkelt nach	ohne Veränderung

Von allen diesen Tonungen sind folgende verwendbar:

Ein mit Uranylferrozyanid braun getontes Bild, behandelt in:

I. 100 ccm Wasser 2 g Uranylnitrat 2 ccm konz. Salzsäure	wird verstärkt
II. 100 ccm Wasser 2 g Ferriammonium-alaun 2 ccm konz. Salzsäure	erhält grünblauen Ton, besonders gut bei Zufügen von 1 g Harnstoff
III. 100 ccm Wasser 2 g Eisenvitriol	wird olivschwarz mit gelblichen Lichtern
IV. 100 ccm Wasser 2 g Eisenvitriol 2 ccm konz. Salzsäure	wird blau mit schwachem Stich ins Grüne
V. 100 ccm Wasser 2 g Kupfervitriol	wird rosabraun

Ein mit Kuproferrozyanid rosabraun getontes Bild, behandelt in:

VI. 100 ccm Wasser 2 g Eisenammonium-alaun 2 ccm konz. Salzsäure	wird violettbraun

Ein nach der von uns gegebenen Vorschrift mit Kobaltferrizyanid violettrosa getontes Bild, behandelt in:

VII. 100 ccm Wasser 0,5 g Ferriammonium-alaun 2 ccm konz. Salzsäure	wird dunkelviolett
VIII. 100 ccm Wasser 2 g Eisenvitriol 2 ccm konz. Salzsäure	wird indigoblau
IX. 100 ccm Wasser 2 g Kobaltnitrat 1 g Harnstoff 5 ccm konz. Salzsäure	wird malachitgrün

III. Indirektes Tonen mit Zyanverbindungen.

1. Ueber ferrozyansaures Silber.

Die Reaktionen, die dem direkten Tonen als Grundlage dienen, lassen sich auch in zwei Stadien verwirklichen, indem zuerst die Kopie mit nachstehender Lösung in einer reinen Schale gebleicht wird:

4 g $K_3Fe(CN)$ in 200 ccm Wasser
(rotes Blutlaugensalz)

wobei folgende Reaktion verläuft:

$4\,K_3Fe(CN)_6 + 4\,Ag = 4\,AgK_3Fe(CN)_6$ eventuell
$4K_3Fe(CN)_6 + 4\,Ag = Ag_4Fe(CN) + 3K_4Fe(CN)_6$

Nach dem Auswaschen kann man dann durch Einwirken eines bestimmten Salzes farbige Bilder erhalten, indem durch gleichzeitig verlaufende Reaktionen in die weiße Substanz des ausgebleichten Bildes das entsprechende Metall eintritt; wenn sein Ferrozyanid farbig ist, entsteht ein Bild, das aber regelmäßig schwächer ist als jenes, welches sich „in statu nascendi" durch direktes Tonen bildet.

Um die besten Resultate zu erhalten, sind etwas überexponierte Bilder eines brillanten Negativs zu verwenden. Zum Bleichen nimmt man am besten das einfache oben angegebene Bad. Es ist nicht nötig, länger zu waschen, bis die gelbe Verfärbung der Lichter verschwindet; im Gegenteil wird durch langes Waschen ein Teil der entstandenen Ferrozyanide ausgelaugt, und damit geht ein Teil des färbenden Prinzips verloren. Das ungefähr dreimal überexponierte und ausgebleichte Bild erhielt in der Lösung des Ferrisalzes:

Eisenchlorid	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm
Wasser	200 ccm

einen brauchbaren, blauen Ton.

Die ungefähr zweimal überexponierte und ausgebleichte Kopie gab in der Lösung des Uranylsalzes

Uranylnitrat	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm
Wasser	200 ccm

ein brauchbares braunes Bild, das man nur noch etwa 10 Minuten lang waschen muß.

Die zweimal überexponierte, in dem oben angeführten Bade mit Zugabe von 2 ccm Ammoniak ausgebleichte Kopie gibt nach 15 Minuten Auswaschen in der Lösung eines Kupfersalzes

Kupfervitriol ch. r.	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm
Wasser	200 ccm

ein nur schwach rosabraunes Bild, das nach ungefähr 10 Minuten nochmaligen Auswaschens im Lichte, besonders in der Sonne, in Braunrot nachdunkelt.

Wenn wir, wie eben beschrieben, vorgehen und das ausgebleichte Bild in eine Lösung eines Kobaltsalzes bringen (2 g Nitrat, 4 ccm Salzsäure in 200 ccm Wasser), so entsteht ein wenig schöner grüner Ton, der in den feinen Zeichnungen in Rosa und nach Auswaschen und Trocknen und nach langer Sonnenbstrahlung in ein angenehmes Braunrot übergeht.

Eine Oxydation in einem Bade 200 ccm Wasser, 2 g Natriumnitrit und 2 ccm Salzsäure gibt ein rosa Bild, das verhältnismäßig wenig satt ist, so daß ich diese Art nicht empfehlen kann und nur des Interesses wegen anführe.

Ausgebleichte Kopien haben durch Behandeln mit einer Lösung von 2 g Nickelnitrat, 2 ccm konzentrierte Salzsäure in 200 ccm Wasser blaßgrüne Färbungen

gegeben; nach der Einwirkung des Lichtes ist der Ton in Braunviolett übergegangen.

Weiter wurde auf das getonte Bild, das das Silber- und Kaliumferrozyanid enthält, nach dem Schema Seite 59 mit Kombinationen von zwei und drei Salzen eingewirkt; es ergab sich eine große Reihe von möglichen Tonungen, von denen nur einige bemerkenswert sind und eine gewisse Bedeutung erlangen können. Es sind die aus folgenden Kombinationen hervorgehenden Tonungen:

Kupro- und Manganosalze.

Das zweifach überexponierte Bild wurde in einem Bade von 2prozentigem roten Blutlaugensalz ausgebleicht, 15 Minuten lang ausgewaschen und in folgendem Bade getont:

Manganoammoniumsulfat	2	g
Kupfervitriol	0,4	g
konz. Salzsäure	4	ccm
Wasser	200	ccm

Nach 10 Minuten Waschen in fließendem Wasser bekam das Bild einen braunroten Ton, der durch Einwirkung von Licht in einen roten mit brauner Nuance überging.

Mangano- und Ferrisalze.

Das zweifach überexponierte Bild, in einem Bade wie vorher angeführt gebleicht, gab in folgender Lösung:

Wasser	200	ccm
Manganoammoniumsulfat	2	g
Ferriammoniumsulfat (Eisen-ammoniakalaun)	0,4	g
konz. Salzsäure	4	ccm

Nach 10 Minuten Waschen ergab sich eine grünblaue Färbung, die am Lichte nachdunkelt.

Cobalto- und Ferrisalze.

Das zweifach überexponierte Bild, gebleicht und 10 Minuten lang gewaschen, erhielt durch eine Minute Baden in folgender Lösung:

Wasser	200	ccm
Kobaltonitrat	2	g
Eisenchlorid	0,1	g
konz. Salzzsäure	4	ccm

und nach 10 Minuten Waschen einen grüngrauen Ton, der im Lichte in Purpurbraun übergeht. Auch andere Kombinationen geben gute Resultate. Allgemein kann man sagen, daß alle Töne, die durch Kombinationen von Kupro- oder z. B. Cu-Co-, Ni-Fe-, Ni-Cu-, Cu-Mn-Ferrozyaniden entstehen, sich im Lichte verändern.

2. Ueber Ferrozyanblei.

Ein Bad, welches Bleinitrat enthält, bleicht in der Weise, daß in das Bild das sehr wenig lösliche weiße Bleiferrozyanid eintritt; gleichzeitig entsteht aber auch eine gewisse Menge von Silberferrozyanid. Ein solches Bad bildet z. B. das von Sedlaczek angegebene:

10prozentige Lösung von Bleinitrat (ch. r.)	15	ccm
10prozentige Lösung von rotem Blutlaugensalz	10	ccm
10prozentige Lösung von Aluminiumnitrat	10	ccm
10prozentige Lösung von Salpetersäure	1	ccm
Wasser	75	ccm

Bei unseren Versuchen arbeiteten wir mit dem einfacheren Bade:

rotes Blutlaugensalz	2	g
Bleinitrat	5	g
konz. Salpetersäure	5	ccm
Wasser	200	ccm

Das zweifach überexponierte Bild erhält nach 15 Minuten Waschen durch Uebertonen

Mohr'sches Salz (Ferroammoniumsulfat)	4 g
konz. Salpetersäure	4 ccm

nach 10 Minuten Waschen einen schönen sattblauen Ton, in einem Bade

Wasser	200 ccm
Uranylnitrat	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm

einen sattbraunen Ton, in einem Bade

Kupfervitriol	5 g
Salpetersäure	3 ccm
Wasser	50 ccm

einen roten Ton mit brauner Schattierung, in einem Bade

Cobaltonitrat	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm
Wasser	200 ccm

nach 10 Minuten Waschen einen hellgrünen Ton, der im Licht nachdunkelt.

Sedlazcek (l. c.) gibt an, daß ein in seinem Bade gebleichtes Bild durch Baden in folgender Lösung:

10prozentige Lösung Cobaltonitrat .	30 ccm
10prozentige Lösung Kaliumbromid .	20 ccm
Salpetersäure	1 ccm
Wasser ca.	70 ccm

einen grünen Ton annimmt, der nach dem Trocknen in einen braungrünen übergeht. Diesen Ton kann man durch Oxydation in einem Bade, das Bromit enthält, in Violett überführen. Das Bad wird folgendermaßen bereitet: Zu einer 3prozentigen Sodalösung wird soviel Bromwasser zugegeben, bis eine gelbliche Lösung entsteht.

Durch Kombination von verschiedenen Salzen kann man eine Reihe von Tönen erzielen, die aber nichts Bemerkenswertes haben. In Bädern, die Kupfer, Nickel oder Kobalt enthalten, resultieren Töne, die sich am Lichte ändern.

3. Ueber Ferrozyannickel.

Man verwendet zum Bleichen folgendes Bad:

a)	Wasser	100 ccm
	Kaliumzitrat	15 g
	Nickelnitrat	5 g
b)	Wasser	50 ccm
	rotes Blutlaugensalz	2 g

Nach dem Mischen säuert man mit einem Tropfen Salpetersäure an.

In diesem Bade wurde das zweifach überexponierte Bild so lange belassen, bis es eine gelbgraue Farbe erhielt; dann wurde es 15 Minuten in destilliertem Wasser gewaschen und in Lösungen verschiedener Salze gebracht, in denen es allerhand Töne annahm, die aber keineswegs hervorragend waren. Von diesen seien folgende angeführt:

a) in einer Ferrosalzlösung

Wasser	200 ccm
Mohr'sches Salz (Ferroammoniumsulfat)	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm

färbt sich das Bild blau. Nach dem Trocknen nimmt es am Lichte langsam eine grünschwarze Farbe an.

b) In einem Kobaltosalzbade

Wasser	200 ccm
Kobaltnitrat	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm

erhält das Bild einen grünlichen Ton, der nach dem Trocknen am Lichte in eine grünbraune Farbe übergeht.

c) In einem Nickelsalzbad

Wasser	200 ccm
Nickelnitrat	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm

erhält das Bild einen rötlichen Ton, der durch langes Einwirken des Lichtes in Braunviolett übergeht. Wird in einem Bade 200 ccm Wasser, 2 g Natriumnitrit und 4 ccm konzentrierte Salzsäure oxydiert, so wird der Ton gelb und nach Trocknen und längerem Einwirken der Sonne violett.

4. Ueber Ferrizyanwismut.

Das ein wenig überexponierte Bild wird in folgender Lösung gebleicht:

a)	Wasser	150 ccm
	Wismutnitrat	5 g
b)	Wasser	50 ccm
	rotes Blutlaugensalz	2 g

Nach dem Vermischen säuert man mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure an. Das entstandene Bild ist farblos. Nach 15 Minuten Waschen kann man in einer Lösung von einem oder mehreren Salzen tonen. Interessante Schattierungen waren folgende:

In einem Ferrisalzbade folgender Zusammensetzung:

Wasser	200 ccm
Ferriammoniumalaun	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm

entsteht ein trübblauer Ton, welcher am Lichte intensiv blau wird.

In einem Nickelsalzbade:

Wasser	200 ccm
Nickelnitrat	2 g
konz. Salzsäure	4 ccm

entsteht ein rötlichbrauner Ton.

In einem Kuprosalzbade, das durch Lösen von 2 g Kupfervitriol in 200 ccm Wasser und Ansäuern mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure bereitet wurde, entsteht eine trübe rötlichbraune Färbung, die nach dem Trocknen und nach längerem Einwirken der Sonne in eine purpurne übergeht.

Außer den hier angeführten Bleichbädern wurden auch solche ausprobiert, die Quecksilber, Zink und andere, auch seltene Metalle enthielten, aber ohne gute Resultate.

IV. Zyanverbindungen als Beizmittel für organische Farbstoffe.

Die unlöslichen Ferro- und Sulfozyanide haben die Fähigkeit, organische Farbstoffe anzuziehen und daher als Beizen zu wirken. Wird das Silberbild in ein unlösliches Ferro- und Sulfozyanid eines Metalles übergeführt, so läßt es sich nach Belieben färben; man hat damit ein ideales Mittel zum Erzielen aller möglichen Töne in den Händen. Diese Methode fand in der Dreifarbenphotographie und auch beim Tonen der Filme und Diapositive vielfache Anwendung, für Papiere darf sie nicht gewählt werden, denn der Farbstoff färbt auch die Lichter.

Der erste, welcher auf die Beizfähigkeit der Ferrozyanide aufmerksam machte, war der italienische Forscher Namias im Jahre 1909. („Phot. Rundschau" 1921, S. 41.) Nach seinen Angaben badet man gute transparente Diapositive in einer Mischung gleicher Teile der folgenden Lösungen I und II:

I. 10prozentige Lösung rotes Blutlaugensalz
II. 5prozentige Lösung Bleiazetat mit 1 Proz. Essigsäure.

In dieser Mischung bleibt das Diapositiv 10 Minuten, worauf es eine halbe Stunde sorgfältig gewaschen wird. Dadurch verwandelt sich das Silber in Silberferrozyanid und gleichzeitig bildet sich Bleiferrozyanid. Beide Verbindungen sind weiß. Dann bringt man das Diapositiv in 10prozentige Salpetersäure, damit auch die kleinste Spur von Bleioxyd entfernt wird. Nun kann das Färben beginnen.

Das Farbbad enthält:

Farbstoff, je nach der gewünschten Intensität	0,25—1 g
krist. Natriumazetat	10 g
Wasser	1 Liter

Die besten Farbstoffe sind basische, namentlich Auramin, Safranin, Methylenblau, Akridinorange, Chrysoidin, Rhodamin G, Rhodamin B, Xylenrot B, Methylengrün, Viktoriablau, Brillantgrün, Diamantin, Viktoriagrün, Methylviolett, Eosin, Erythrosin, Bengalrosa, Phloxin und Uranin. („Jahrbuch für Photographie" 1912, S. 361.) Nach dem Färben wird das Diapositiv so lange gewaschen, bis die Lichter weiß sind. Das gebleichte Bild besteht aus Bleiferrozyanid, das im Lichte vollkommen haltbar ist, und aus Silberferrozyanid, das erst nach sehr langer Zeit schwarz wird; es ist daher nicht nötig, die Bilder zu fixieren. Wer aber doch einer späteren Veränderung des Farbtones vorbeugen will, kann das Diapositiv in folgendem Bade fixieren:

Fixiernatron	100 g
krist. Natriumazetat	50 g
Wasser	1000 ccm
Essigsäure	5 ccm

wobei die Silber- und Bleiverbindungen entfernt werden.

Zum Erzielen einer größeren Haltbarkeit der Farbstoffe kann man auch noch folgendes Bad anwenden:

5prozentiges Kaliumalaun
0,5prozentiges Kupfervitriol

Namias versuchte ferner Kupfer- und Kobaltferrozyanid; die Versuche mit diesen Verbindungen waren aber nicht zufriedenstellend, wahrscheinlich ihrer braunen respektive grünen Farbe halber.

Wenn man Kupferferrozyanid, das auf bekannte Weise hergestellt wird (Ferguson), mit irgendeiner Farbe anfärbt, so erhält man ein dunkles Bild, das sich für die Projektion nicht eignet. Durch Baden in Fixiernatron entfernt man das Silberferrozyanid aus dem Bilde, wodurch es sehr durchsichtig wird. („Photographische Rundschau" 1921, S. 41, Eders Jahrbuch 1915—1920, S. 177.)

Crabtree veröffentlichte im Jahre 1918 eine Vorschrift, die eine möglichst große Transparenz des Bildes erzielt, ohne daß es nötig wäre, in Thiosulfat zu fixieren. Für diesen Prozeß eignen sich ein wenig überexponierte und nur kurz auf Diapositivplatten oder Positivfilmen entwickelte Bilder am besten. Die fixierten und gewaschenen Bilder werden in folgendes Bad gelegt:

Kupfervitriol	7,5 g
Ammoniumzitrat	25,0 g
rotes Blutlaugensalz	8,0 g
Ammoniumkarbonat	4,0 g
Wasser	2 Liter

Das Tonen in diesem Bade dauert 5 bis 10 Minuten, danach wird 10 Minuten lang gewaschen. Das Bad muß im Dunkeln aufbewahrt werden, es zersetzt sich am

Lichte. Um einen roten Ton zu erzielen, bringt man das ausgewaschene Bild in folgendes Bad:

Safranin	1 g
Essigsäure	5 ccm
Wasser	1 Liter

Das Färben dauert 5 bis 10 Minuten, je nach der gewünschten Intensität; zum Schluß wird das Bild unter der Wasserleitung abgespült. Falls die höchsten Lichter bedeckt sind, wäscht man 5 bis 10 Minuten in fließendem Wasser. Andere für diesen Prozeß geeignete Farbstoffe sind Tanninheliotrop, Thioflavin, Viktoriagrün, Methylgrün, Methylenblau, Methylviolett und Chrysoidin.

Dr. A. Traube wendet für seine „Uvachromie" ebenfalls das Kupferferrozyanid als Beizmittel für drei Teilpositive auf dünnen Filmen an, die mit Gelb, Rot und Blau eingefärbt werden und, aufeinandergelegt, das Bild in natürlichen Farben geben. Traube braucht möglichst durchsichtige Bilder. Nach seinen Patenten wird das dadurch erreicht, daß in seinem Kupferbade nur die halbe Menge Kupfervitriol und rotes Blutlaugensalz, wie sonst üblich, verwendet wird; die Menge des Ammoniumzitrats bleibt unverändert. Die Durchsichtigkeit des Bildes kann noch durch Vergrößerung der Menge roten Blutlaugensalzes gegenüber der des Kupfersulfates erhöht werden. (Jahrbuch 1915—1920, S. 176.)

B. Clarck studierte die Beizfähigkeit der Ferro- und Ferrizyanide, aber nur in wässeriger Suspension. (Eders Jahrbuch 1915—1920, S. 177.) Aus seinen Arbeiten ist ersichtlich, daß Ferrizyanide gewöhnlich bessere Beizmittel sind als Ferrozyanide, besonders für basische Farbstoffe. Das gilt namentlich für Thorium, Blei, Vanadium, Zinnsalz und Zink. Schwere Metalle — Silber,

Quecksilber, Thorium und Blei — geben die besten Beizen, wogegen Kupfer, das praktisch am meisten angewendet wird, eine nur kleine Färbungsfähigkeit hat.

Von den Ferrozyaniden eignet sich am besten für unsere Zwecke das Kupferferrozyanid, das man nach der Vorschrift von Crabtree ausscheidet. Die geeigneten Farbstoffe sind hier dieselben wie bei Namias. Verwendet werden folgende Lösungen:

Farbstoff	1 g
Wasser	500 ccm
Essigsäure	1 ccm

Die Zeit, die das Diapositiv im Farbbade bleibt, ist je nach der Wahl des Farbstoffes und nach der gewünschten Intensität der Färbung zu bemessen. Bei ausgiebigen Farbstoffen, wie z. B. beim Malachitgrün, genügt schon eine halbe Minute.

Die auf diese Weise verfertigten Diapositive zeichnen sich durch etwas gedämpfte Töne aus, denn außer dem Kupferferrozyanid enthält das Bild auch Silberferrozyanid, das durch seine körnige Struktur die Farbe des Bildes teilweise bedeckt. Man kann das Silbersalz durch Thiosulfat entfernen, aber dadurch wird das Bild zu durchsichtig.

Es gibt noch ein anderes Beizmittel, das genügend durchsichtige Bilder liefert, das Kuprorhodanid. Seine Anwendung ließ sich Christensen im D. R. P. 319 459 Prior. vom 27. September 1917 patentieren; nach seinem Patent sollten die gefärbten Bilder als farbige Teilpositive in der Dreifarbenphotographie Verwendung finden. Christensen schlug weiter vor, dieses Verfahren zum Verstärken von Negativen auf silberarmem Material zu gebrauchen. Prüfen wir die angeführte Lösung:

10prozentige Lösung Kaliumzitrat .	44 ccm
20prozentige Lösung Kupfersulfat . .	15 ccm
10prozentige Lösung Rhodankalium .	15 ccm
Essigsäure	2 ccm

so finden wir, daß das Bild in ungefähr 20 Minuten vollkommen ausbleicht. Das Bild zeigt nach dem Auswaschen und Färben eine sehr satte Farbe und ist sehr transparent, was aber für einfarbige Negative nicht von Vorteil ist, da sie in den Schatten nicht den gehörigen Schwarzgehalt aufweisen. G r a u a u g („Phot. Korresp.", Dezember 1924, S. 7) schlägt diese Arbeitsmethode für das Tonen von Positivfilmen vor. Das gut ausgewaschene, noch feuchte Positiv wird e i n e M i n u t e lang in das oben angeführte Bad gelegt. Obgleich nach dem Auswaschen auf dem Bilde keine Veränderung zu bemerken ist, hat sich dennoch eine genügende Menge Kuprorhodanid ausgeschieden, die nun die Färbung des Positives ermöglicht. Zum Färben eignen sich Lösungen basischer Farbstoffe, die man mit 1prozentiger Essigsäure ansäuert. Sehr gut sind folgende Farbstoffe: Akridinorange, Safranin, Pyronin, Methylenblau, Neumethylenblau, Methylgrün, Methylengrün. Andere wie Brillantgrün und Malachitgrün waschen sich schwer aus dem Bilde aus. Schöne Nuancen ergeben sich durch Mischung von Safranin und Neumethylenblau, ein gedämpftes Grün durch Methylengrün, Töne in Neutraltinte durch Toluylenblau.

In unserem Laboratorium beschäftigte sich Herr Dr. J. F l e k mit diesen Tonungen und fand folgenden sicheren Weg:

Vorerst bereitet man die Lösung des Beizmittels:

Kaliumzitrat	5,0 g
Kupfervitriol	2,5 g
Rhodankalium	1,5 g
Essigsäure	10 Tropfen
Wasser	25 ccm

Die Chemikalien werden nacheinander aufgelöst. Es scheidet sich immer etwas Kuprorhodanid als weiße Trübung aus, die man abfiltriert; im Bade bildet sich nach einiger Zeit nochmals eine weiße Trübung, die zu entfernen ist. Die Lösung läßt sich oft verwenden.

Man badet das Diapositiv drei Minuten in der Lösung, wobei es einen rotbraunen Ton erhält, welcher dem beim „Kupfertonen" sehr ähnlich ist (Ferguson); in einer älteren Lösung muß man etwas länger „beizen". Danach wäscht man ungefähr eine Viertelstunde in fließendem Wasser, worauf man das Diapositiv in folgende tonende Lösung bringt:

Farbstoff	1 g
Wasser	500 ccm
Essigsäure	1 ccm

Den Farbstoff löst man bei erhöhter Temperatur und filtriert die Lösung, sonst setzen sich die unaufgelösten Teilchen auf dem Diapositiv an und verursachen Flecke, die nicht zu beseitigen sind.

Es eignen sich wiederum basische Farbstoffe; angewendet wurden folgende Präparate der Höchster Farbwerke: Fuchsin II. hl. krist., Rhodamin B, Rhodamin 6 G, Safranin T extra, Auramin O, Chrysoidin A krist., Lederbraun O, Phosphin extra, Vesuvin O, Brillantgrün krist. extra, Methylengrün GG, Malachitgrün krist. extra, Thioninblau GO, Indophenblau AE, Viktoriabrillantblau B konz., Methylenblau BB, Methylviolett B, Methylenheliotrop OPlv., Kristallviolett O, Juteschwarz K, Kohlschwarz II, Lederschwarz TM.

Nimmt man nur einen Farbstoff, so sind die Farben gewöhnlich zu schreiend, namentlich Rot, Gelb und Grün; durch Mischen der angeführten Farbstoffe lassen sich

aber sehr angenehme Töne herstellen. Wie die Erfahrung lehrt, kommt man mit einer verhältnismäßig kleinen Zahl von Tönen aus.

Folgende Töne lassen sich mit Bädern nachstehender Farbstoffe, eventuell mit Mischungen der Lösungen, erzielen:

Ein braunroter Ton:
- Methylenheliotrop OPlv. . . . . 10 ccm
- Phosphin ex. . . . . 20 ccm
- Rhodamin B . . . . . 10 ccm
- Chrysoidin A krist. . . . . 10 ccm

Ein brauner Ton:
- Chrysoidin A krist. . . . . 45 ccm
- Methylviolett B . . . . . 5 ccm

Ein violettbrauner Ton:
- Lederbraun O

Ein grüner Ton:
- Thioninblau GO . . . . . 30 ccm
- Chrysoidin A krist. . . . . 20 ccm
- Methylenblau . . . . . 20 ccm

Ein grüner Ton:
- Brillantgrün krist. ex. . . . . 40 ccm
- Methylengrün . . . . . 10 ccm

Ein blaugrüner Ton:
- Brillantgrün krist. ex. . . . . 40 ccm
- Methylengrün GG . . . . . 10 ccm
- Methylenblau BB . . . . . 10 ccm

Ein blauer Ton (ultramarin):
- Thioninblau GO

Ein blauer Ton (Berlinerblau):
- Methylenblau BB

Ein violetter Ton:
- Methylenheliotrop

Ein stahlblauer Ton (ins Grüne):

Methylengrün GG	10 ccm
Brillantgrün krist. ex.	30 ccm
Methylenheliotrop	10 ccm

Ein stahlblauer Ton:
Juteschwarz K

Ein violettgrauer Ton:
Kohlschwarz II.

Ein violettgrauer Ton:
Lederschwarz TM.

In dem Farbbade läßt man das Positiv bei steter Bewegung eine halbe Minute und länger, je nach der Art des Farbstoffes und der gewünschten Intensität, wobei man immer nach einer Weile das Diapositiv unter der Wasserleitung auf beiden Seiten abspült und beobachtet, wie weit es gefärbt ist. Sobald es eine genügende Farbmenge angenommen hat, wird abgespült, eventuell kurz gewaschen und getrocknet.

Das Bild soll nicht unnötig lange im Bade bleiben, da sich dann auch die Lichter belegen und nur schwer wieder ausgewaschen werden können.

A. & L. Lumière und A. Seyewetz stellten sich die Aufgabe, Silberniederschläge auf Papier mit Hilfe dreier Farben anzufärben, wobei die silberfreien Stellen ungefärbt, also weiß bleiben sollen. Die Methode, die sie zur Anfärbung von Diapositiven verwendeten (Beizung des Silbers in Silber- und Kupfersulfozyanid und nachheriges Baden in drei basischen Farbstoffen), erwies sich für Papierbilder als nicht geeignet, weil sowohl die Papierfasern als auch die Papierleimungsmittel die Farbstoffe festhielten, so daß auf diese Art keine reinen Weißen zu erhalten waren. Hingegen gelang es ihnen,

auf folgendem Wege gute Erfolge zu erzielen. Zur Beizung verwendeten sie ein von J. H. Christensen angegebenes Bad: 1000 ccm Wasser, 40 g Kupfervitriol, 20 g Rhodankalium oder Rhodanammonium, 60 g Kaliumzitrat, 30 ccm Eisessig. Es ist ein großer Unterschied, ob das Papierbild in diesem Bade längere oder kürzere Zeit verbleibt; durch ein kürzeres Bad ergibt sich nur Tonung, durch ein längeres Bad intensive Anfärbung. Um die letztere zu erreichen, ist eine Badedauer von zirka einer Viertelstunde nötig. Hierauf wird das Bild in fließendem Wasser zirka eine halbe Stunde lang gewässert und dann in einer 1prozentigen Lösung eines basischen Farbstoffes, der 1prozentige Essigsäure zugesetzt wird, angefärbt. Dieses Anfärben erfolgt nicht durch Eintauchen in die Farbstofflösung, sondern durch Auftragung derselben mit Hilfe eines Pinsels oder Wattebausches auf das Bild, das feucht auf eine Glasplatte gelegt und mit Löschpapier abgetrocknet wird. Als Farbstoffe werden Thioflavin T, Methylenblau, Rhodamin S verwendet; man kann auch nach Belieben Mischungen dieser Farbstofflösungen benutzen; die oben erwähnte Anfärbung ergibt sich in zirka 1½ bis 2 Minuten. Den Farbüberschuß läßt man über eine Ecke des Bildes abfließen und wäscht in Wasser, bis die Weißen sich vollkommen klären. Bei Sepia, Violett, Braun und Hellgrün erfolgt diese Klärung nach zirka ½ Stunden, bei Rot, Blau und Dunkelgrün dauert es bis zu einer Stunde, wobei die Weißen noch immer nicht hinreichend rein werden. Zur Verbesserung läßt man das Bild trocknen und badet es kurz in nachstehender Lösung: 1500 ccm Wasser, 5 ccm Schwefelsäure (66° B), 1 g Kaliumpermanganat (Dauer des Bades ½ bis 2 Minuten), und schließlich in folgender Lösung: 150 ccm Wasser, 10 g Natriumbisulfit; durch

diese Bäder läßt sich die Färbung der Weißen ganz zum Verschwinden bringen. Auch Methylviolett und Malachitgrün haben sich als geeignet erwiesen. Zu bemerken ist noch, daß sich Blau, Violett und Dunkelgrün abschwächend verhalten, was durch eine entsprechende Entwicklung ausgeglichen werden kann. („Photographische Korrespondenz" 1926, Nr. 2, S. 78.)

A. Gleichmar hat in der „Phot. Industrie" (1926, XXIV. Jahrgang, Nr. 51, S. 1304) seinen Arbeitsgang nach der Methode von Lumière und Seyewetz beschrieben. Er benutzt Kupferbäder mit rotem Blutlaugensalz, und zwar setzt er der besseren Haltbarkeit wegen das Bad in zwei getrennten Lösungen an. Die Lösungen sind erst unmittelbar vor dem Gebrauch zusammenzugießen, da sie sich bald zersetzen. Von Farbstoffen wurde Pyronin G und Akridinrot B benutzt; ersterer gibt bläulichrote, letzterer gelblichrote Töne. In der Kupferlösung ohne rotes Blutlaugensalz hält sich der Farbstoff, nach Zufügung von rotem Blutlaugensalz fällt er aus, sobald eine gewisse Konzentration überschritten wird.

Man bereitet folgende Lösungen:

I.	Wasser	1000 ccm
	Pottasche	40 g
	Zitronensäure	30 g
	Kupfervitriol	5 g
	Pyronin oder Akrininrot	0,5 g
II.	Wasser	1000 ccm
	rotes Blutlaugensalz	10 g

Zu 100 ccm Lösung I. werden 4 ccm Lösung II. gegeben, das gemischte Bad muß klar sein.

Das Bild wird zunächst in Wasser gründlich geweicht und dann in das Tonbad eingelegt. Es färbt sich erst

bräunlich (Kupfertonung), bald nachher beginnt die Farbstoffanlagerung. Man färbe gut durch, sonst resultieren Doppeltöne. Nach genügender Tonung sind die Bilder zu wässern, bis die Weißen klar sind; ein Zurückgehen der Färbung findet selbst nach längerer Wässerung nicht statt.

Was die für diesen Tonungsprozeß zu verwendenden Bilder anbetrifft, so sind die mit Metolhydrochinon entwickelten am besten geeignet; sie müssen kräftig entwickelt, gründlich in einem frischen sauren Fixierbade fixiert und sehr gut ausgewässert sein. Es ist vorteilhaft, das Tonen der Bilder erst nach dem Trocknen vorzunehmen; die Weißen bleiben dann besser erhalten. Die härteren Sorten der Gaslichtpapiere geben die besten Resultate.

In der letzten Zeit haben wir in gemeinschaftlichen Studien mit Herrn Dr. Maruška viele Versuche mit Anfärben von Metalldoppelzyanüren mit Anilinfarben gemacht und uns bemüht, diese auf Silberabdrücke anzuwenden. Wir haben gefunden, daß für diese Versuche sich Lumières Papier („Rhoda"-Marke) sehr gut eignet, und zwar dann, wenn die Färbungen des Hachette'schen braun mit Anilinfarben kombiniert werden, denn es resultieren sehr angenehme gebrochene Schattierungen.

Unser Arbeitsgang ist folgender:

Ein gut verfertigter, von letzten Spuren des Fixierbades durch tüchtiges Waschen befreiter Abdruck, wird erst im Kupferbade z. B. von der Zusammensetzung:

10prozentiger Kupfersulfatlösung . .	15 ccm
10prozentiger Kaliumzitratlösung . .	175 ccm
10prozentiger roter Blutlaugensalzlösung	13 ccm
Wasser	200 ccm

braun getont, dann gewaschen, sofort auf Glas gelegt und mit einem Wattebausch, welches durch eine Lösung von 0,5prozentiger Farbstoffmischung (Chrysoidin und Methylenblau, Phosphin und Methylenblau, Phosphin und wenig Methylviolett usw.) mit 0,5prozentiger Eisessigsäure genäßt wurde, bestrichen. Dann wird gut gewässert und die Weißen in einem Permanganatbade (300 ccm Wasser, 1 ccm konz. Schwefelsäure, 0,2 Kaliumpermanganat) durch kurze Behandlung verbessert.

C.

Tonen über das Chromgelb.

Trägt man das entwickelte Silberbild in einer Lösung von Chromsäure ein, so beobachtet man eine Aenderung des Tones gemäß der Gleichung:

$$Ag_2 + CrO_3 + O = Ag_2CrO_4$$

d. h. es entsteht Silberchromat aus Silber, Sauerstoff und Chromsäure.

Obwohl der Ton der Verbindung im Probiergläschen ziemlich sympathisch erscheint, so hat doch diese Art der Tonung keinen praktischen Wert, denn die entstandene Substanz ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Abegg und Schäfer führen eine Löslichkeit von $1 \cdot 71 \times 10^{-4}$ mol. des Silberions in 1 Liter an („Handbuch der anorganischen Chemie", II. B., I. Abt., 724).

Dieser Umstand tritt beim Waschen der Bilder in der Weise in Erscheinung, daß feine Details verschwinden. Zur Abhilfe kann man so verfahren, daß man das Bild stark überexponiert (etwa zehnfach) und lange entwickelt; dann badet man in 5prozentiger Chromsäurelösung und wäscht so kurz als möglich, bis die Lichter farblos sind.

Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man im Bilde Bleiferrozyanid und Chromgelb, d. i. Bleichromat, zur Entwicklung bringt. Besonders gute Resultate bekommt man bei der Kombination mit Pariserblau.

Rein gelbe Töne.

Die gut fixierten und gewaschenen Kopien werden mit einer Bleichlösung von:

rotes Blutlaugensalz	2 g
10prozentige Salpetersäure	10 ccm
Bleinitrat	5 g

in 200 ccm Wasser, gebleicht und nach kurzem Waschen in eine 5prozentige Kaliumbichromatlösung übertragen; sobald die Farbe sich nicht weiter ändert, wird gut abgespült und getrocknet.

Die Resultate sind gut, aber für gewöhnliche Photographie kaum brauchbar, denn die Farbe erscheint zu hell.

Gelbgrüne Töne.

Man verfährt wie vorher und färbt das gelbe Bild nach dem Waschen noch in einer Lösung

Wasser	200 ccm
Eisenchlorid	2 g
konz. Salzsäure	2 ccm

Es entwickelt sich Pariserblau, das mit Chromgelb einen angenehmen, für Landschaftsmotive brauchbaren Ton gibt.

Grüne Töne.

Um grüne Töne durch Kombination von Chromgelb und Pariserblau sicher zu erhalten, muß man folgendermaßen verfahren:

Brillante Bilder werden im Bleichbade wie vorher in Bleisilberferrozyanid verwandelt und erst in der Eisen-

chloridlösung (siehe oben) blau getont. Dann muß man 10 Minuten waschen und endlich in einer 0,5prozentigen Lösung von Kaliumbichromat so lange behandeln, bis die grüne Färbung entsteht.

Andere Vorschriften finden sich im Buche von Sedlaczek und können ebenfalls brauchbare Resultate liefern. Einen normal grünen Ton gibt ein mit dem Bleibad folgender Zusammensetzung

10prozentige Bleinitratlösung . . .	15 ccm
10prozent. rote Blutlaugensalzlösung	10 ccm
10prozentige Salpetersäure	1 ccm
Wasser	etwa 75 ccm

gebleichtes Bild. Nach gutem Waschen überträgt man es in folgende Lösung:

10prozentige Eisenalaunlösung . . .	10 ccm
gesättigte Kaliumbichromatlösung .	5 ccm
10prozentige Bromkaliumlösung . .	5 ccm
Wasser	etwa 100 ccm

und läßt sie hier so lange, bis sie gut gefärbt sind; dann gut abspülen und in verdünnter Salzsäure (3 ccm 10prozentige Salzsäure auf 100 ccm Wasser) zwecks Erzielung reiner Weißen waschen. Dann nochmals in reinem Wasser abspülen.

D.

Ueber das Schwefel-, Selen- und Tellurtonen.

I. Das Schwefeltonen.

1. Direktes Verfahren.

Von allen Silberverbindungen ist das Sulfid das beständigste; da es in dünner Schicht eine angenehme

braune Farbe aufweist, lag es auf der Hand, Versuche mit dem Ueberführen des schwarzen Silberbildes in ein wärmeres Sulfidbild zu unternehmen. Die Reaktion beim Schwefeltonen kann direkt nach folgender Gleichung verlaufen:

$$Ag_2 + S = Ag_2S$$

wenn wir darauf achten, daß der Schwefel fein verteilt ist. Auch die Gegenwart von Luft scheint für das Tonen von Vorteil zu sein, denn man kann annehmen, daß folgende Reaktion viel schneller verlaufen wird, z. B.:

$$Ag_2 + O + H_2S = Ag_2S + H_2O$$

Es ist daher sicher, daß einige Prozesse, die wir in diesem Kapitel anführen, eigentlich nicht direkte sind, sondern solche, bei denen sich das Silber vorerst an eine Verbindung bindet und diese sich erst in das Sulfid verwandelt.

Aus einer größeren Reihe von Versuchen, die zum Teil in der Literatur angeführt sind, zum Teil von uns erprobt wurden, werden wir nur jene erwähnen, die einen sicheren Verlauf verbürgen.

Ein gesättigtes Schwefelwasser tont gut, aber wegen seines schlechten Geruches und der Gefahr für Platten und anderes Material ist es nicht zu empfehlen. Eine bloße Lösung von Natriumsulfid (2,5prozentig) tont sehr langsam und überhaupt nur deshalb, weil sie Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Wenn wir *2%* Ammoniumkarbonat beifügen, reagiert das Bad schneller, und schon im Laufe einer Viertelstunde weisen die Bilder eine dunkelbraune Schattierung auf. Durch Ansäuern der Lösung, die irgend ein Kolloid enthält, verkürzt man ebenfalls die Dauer des Tonens. Man benutzt z. B. ein Bad, welches in 100 ccm folgendes enthält:

Natriumsulfid	2 g
arabisches Gummi	3 g
konz. Schwefelsäure	20 Tropfen

oder 1 g Weinsäure.

Sehr gut eignen sich zum Tonen nach Luther („Phot. Rundschau" 1910) und Black Smith („British Journal of Photography" 1910) Lösungen aller Polysulfide (z. B. Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4, Na_2S_5) oder der Ammonsalze; ein Bad, das durch Auflösen von

Schwefel in Lösung	2 g
Natriumsulfid	2 g
Wasser	200 ccm

entsteht, gibt nach genügend langem Einwirken ein warmes Braun.

Wenn man 2 g Schwefelharnstoff (Thiocarbamid) beifügt, verläuft das Tonen in einer wärmeren Schattierung. Aehnlich wirkt auch die Zugabe von 15 g Kochsalz zu dem Tonbade. Das Beifügen von 5 g Rhodanammonium zu dem Originalbade bewirkt, daß die Lichter unbelegt bleiben.

Für Schwefeltonen eignet sich auch folgendes Bad:

Wasser	300 ccm
Fixiernatron	120 g
Natriumsulfid	5 g

Durch Zufügen von Ammoniak bis zur schwachen Alkalität entsteht ein kälterer brauner Ton.

Auch ein altes verbrauchtes Fixierbad führt das Silber in Sulfid über, wenn man das entwickelte Bild einige Stunden lang darin läßt, oder noch besser es naß auf ein Glas ausbreitet und von Zeit zu Zeit mit dieser Lösung mittels eines Wattebausches oder Pinsels überstreicht. Einem Bade mit Natriumsulfid wird vorgeworfen, daß es sehr schlecht riecht, und man empfiehlt deshalb

eine Lösung von Baryumsulfid. Man nimmt eine gesättigte Lösung, tont eine Viertelstunde oder länger nach Bedarf und wäscht ungefähr eine Stunde; es resultiert ein rotbrauner Ton. Schneller reagiert eine Flüssigkeit, die durch Auflösen von Schwefelblüte bei erhöhter Temperatur in einer gesättigten Lösung von Baryumsulfid entsteht, die also Baryumpolysulfid enthält; wird sie zu heiß verwendet, so ätzt sie die Gelatine. Die gewonnene Schattierung ist warmbraun.

Eine häufigere Verwendung fanden in der Praxis Bäder, die Schwefel in fein verteiltem Zustande enthalten, und hier können die meisten Reaktionen, bei denen sich Schwefel ausscheidet, ausgenützt werden. So geben gleiche Teile von gesättigtem Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxydwasser nach der Reaktion:

$$SO_2 + 2\ H_2S = 2\ H_2O + 3\ S$$

freien Schwefel, der sich in Form von feinem Schlamm auf das Bild legt; nach einer gewissen Zeit, die von der Art des Papiers und der Gelatineschicht abhängig ist, läßt er sich mit Watte abwischen, und darunter befindet sich nun das sepiabraune Bild.

Angesäuerte Polysulfidlösungen geben Schwefel frei:

$$Na_2S_5 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S + S_4$$

und tonen daher schnell, aber ungleichmäßig, weil sich der ausscheidende Schwefel in Stückchen ballt und nicht gleichmäßig verteilt wird. Die Beigabe von Kolloiden hilft vorzüglich, wie die Brüder Lumière s und Seyewetz („Bulletin de la Société Française de Photographie" 1912, Nr. 12) festgestellt haben. Gut auf braunen Ton tonen folgende Bäder:

Wasser	100 ccm
Na_2S	2 g

wird mit Schwefel gekocht, bis sich keiner mehr auflöst, dann werden 3 g Arabisches Gummi aufgelöst, und nach dem Abkühlen wird entweder beigefügt:

a) Essigsäure 30 Tropfen, oder
b) konz. Schwefelsäure 20 Tropfen, oder
c) rotes Blutlaugensalz 1 g.

Die Bäder lassen Schwefelwasserstoff frei, riechen deswegen sehr unangenehm und ihre Ausdünstungen schädigen das empfindliche photographische Material. Man arbeite daher mit ihnen bei offenem Fenster und schütte nach dem Tonen die Flüssigkeiten sofort in den Ausguß.

Auch die Lösung von Thiosulfat gibt nach dem Ansäuern freien Schwefel:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

Die Flüssigkeit hat den Vorteil, nicht so abstoßend zu riechen wie die vorherige, aber sie gibt Schwefeldioxyd frei, der ebenso verheerend wie Schwefelwasserstoff auf das Material wirkt. Also vorsichtig! Als Tonbad nehmen die Brüder Lumières eine Mischung von 100 ccm 12prozentiger Thiosulfatlösung mit 20 ccm 50prozentiger Dextrinlösung und 5 ccm konzentrierter Salzsäure. Das im Handel vorkommende Präparat ist ein Gemisch von Thiosulfat, Dextrin und Natriumbisulfat.

Ein geeignetes Bad, das schon in kaltem Zustand tont, ist die Lösung:

Dextrin	3 g
Wasser	100 ccm
Fixiernatron	10 g
Schwefelsäure	15 Tropfen

Anstatt Dextrin kann auch 2 g Arabisches Gummi genommen werden.

Sehr schnell und gut tont ein kombiniertes Bad, das keinen so üblen Geruch hat wie das vorhergehende und folgendermaßen zubereitet wird:

2 g Natriumsulfid krist. und 1 g Schwefelblüte wird in 50 ccm heißen Wasser gelöst; sobald sich sämtlicher Schwefel gelöst hat, lösen wir weiter 4 g Arabisches Gummi, mengen 10 g Fixiernatron bei und verdünnen mit Wasser auf 100 ccm. Endlich säuern wir mit 15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an. Die gewonnenen Töne sind sepiabraun.

Seinerzeit erfreute sich das durch Backeland für Eastman-Kodak-Papiere im Jahre 1897 eingeführte Tonen bei erhöhter Temperatur mittels Alaun großer Beliebtheit. Die Lösungen von Thiosulfat und Alaun reagieren nach Vermischen langsam dadurch, daß das Aluminiumsalz hydrolisiert:

$$(NH_4)_2SO_4Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)SO_4 + H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4;$$

durch die entstandene Ansäuerung zerlegt sich das Thiosulfat nach der schon früher angeführten Reaktion und läßt Schwefel frei, der mit dem Silber das braune Sulfid gibt. Damit das Tonen schneller vor sich geht, kann man durch Erwärmen nachhelfen, aber je nach dem Charakter des Papieres darf man mit der Temperatur nicht zu hoch gehen, damit die Gelatine nicht erweicht wird. Deshalb wird empfohlen, vorerst die Gelatine eine Viertelstunde lang in 5prozentiger Formalinlösung zu härten. Die Kopien sollen klare Lichter haben und mehr hart als weich gehalten sein, denn infolge des braunen Tones wird das Bild an sich schon weicher; dies gilt überhaupt allgemein von dem direkten Schwefeltonen.

Nach gründlichem Fixieren des entwickelten Bildes ist bei dieser Art des Tones nicht viel Waschen nötig; falls ein frisches Fixierbad benutzt wurde, genügt bloßes Abspülen.

Bei der Arbeit gehen wir am besten folgendermaßen vor:

In eine Blechschale, die größer ist als das Bild, gießt man eine genügende Menge einer Lösung von 40 g pulverisiertem Fixiernatron und 9 g pulv. Aluminiumalaun in 200 ccm kaltem Wasser. Die Lösung tont um so besser, je älter sie ist; Sedlaczek rät, einem ganz frischen Bade ungefähr 20 Tropfen 10prozentiger Silbernitratlösung zuzufügen, damit man es sofort benutzen kann. Nun stellen wir die Schale auf einen eisernen Topf, in dem Wasser brodelnd kocht, und bewegen das Bad solange, bis das eingelegte Thermometer 40 bis 50° C zeigt; dann legt man die Kopie ein und läßt sie 10 bis 35 Minuten in der Schale.

Die Dauer des Tonens ist nicht bei allen Papieren dieselbe, man muß sich hier nach der Erfahrung richten. Bei der Arbeit setzt sich der sich ausscheidende Schwefel auf dem Bilde an; es ist gut, es ab und zu aus dem Bade herauszunehmen und in einer anderen Schale in Wasser abzuwaschen, um das Fortschreiten der Tonung beurteilen zu können. Der oben zitierte Autor führt auch an, daß Bilder, die vor dem Tonen in einer 10prozentigen Salzlösung von 21° C gebadet werden, einen mehr rötlichen Ton erhalten. Bessere Resultate liefern alte Bäder, die schon einigemal benützt wurden, so daß empfohlen wird, sie zu sammeln und nach Bedarf mit einem frischen Bade zu verstärken. Es ist ratsam, während der Arbeit die Schale zu bewegen, damit das

Tonen gleichmäßig verläuft und keine Streifen entstehen. Bewegung der Schale ist auch deshalb notwendig, damit das Bad gleichmäßig erwärmt wird, sonst verläuft an den wärmeren Stellen die Reaktion schneller und bedingt ungleichmäßiges Färben. Die Temperatur des Waschwassers soll allmählich gesenkt werden; durch ein jähes Herabsetzen der Temperatur, wenn man etwa die warmen Bilder gleich in kaltes Wasser legt, entstehen Anschwellungen der Gelatine. Zu waschen ist wenigstens eine Viertelstunde in fließendem Wasser, das nicht zu eisenhaltig sein darf. Ueber die Beständigkeit der getonten Bilder gehen die Meinungen der Fachleute auseinander; von vielen Seiten wird behauptet, daß sie leicht verderben. Aus den praktischen Kenntnissen all derer, die wirklich die Art der Veränderung des Silbers in Silbersulfid geprüft haben, und auch aus den chemischen Eigenschaften der letztgenannten Substanz geht hervor, daß an dieser Tonung nichts auszusetzen ist. Der schlechte Ruf, in den sie gekommen ist, entstand wahrscheinlich durch eine Verwirrung der Begriffe. Es ist wahr, daß Silberbilder, die nach dem Fixieren schlecht gewaschen wurden, durch das Entstehen von Flecken des braunen Silbersulfides verderben, aber dadurch wird natürlich nur seine Stabilität gegen das Silber und die Unrichtigkeit der Meinung der Kritiker bewiesen.

O. Kühn („Wiener Mitt." 1914, S. 425) führt auch ein Bad mit rotem Blutlaugensalz an:

Eine Lösung von

10prozentiges Ammoniumsulfid . .	25 ccm
Wasser	100 ccm

wird mit einer Lösung von *2* g rotem Blutlaugensalz und 4 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser vermischt. Hier

entsteht das Ausscheiden des Schwefels durch Reduktion von Ferrizyanid in Ferrozyanid:

$$2K_3Fe(CN)_6 + (NH_4)_2S = 2K_3(NH_4)\,Fe(CN)_6 + S$$

und durch Binden mit dem Silber; oder es ist gleichzeitig eine zweite Reaktion möglich, wo sich das Silber oxydiert:

$$2K_3Fe(CN)_6 + Ag_2 = 2AgK_3Fe(CN)_6$$

und die weitere Reaktion eintritt:

$$2AgK_3Fe(CN)_6 + (NH_4)_2S = Ag_2S + 2K_3(NH_4)Fe(CN)_6$$

also etwas wie ein Bleichen und gleichzeitiges Tonen, wobei Kaliumbromid die Reaktion schneller in Gang bringt.

Mit Rücksicht darauf, daß sich mit einem festen Salz besser arbeiten läßt, kann man die Vorschrift folgendermaßen ändern:

In 100 ccm löst man 6 g krist. Natriumsulfid auf, fügt eine Lösung von 8 g rotem Blutlaugensalz mit 4 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser bei.

Die gewonnenen Töne sind gelb- bis sepiabraun.

Das Ausscheiden von Schwefel läßt sich nach dem Vorschlage der Fa. B y k (D.R.P. Nr. 252 337) auch etwas anders durchführen; man läßt das gut gewaschene Bild eine 1prozentige Lösung Natriumsulfid aufsaugen und überträgt es in eine zweite Schale, in der sich eine neutrale Lösung von 1prozentigem Ammoniumpersulfat befindet. Es verläuft hier folgende Reaktion:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Na_2S = Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + S,$$

eine Verbindung des Schwefels mit dem Silber, so daß ein Bild von einem schönen braunen Ton resultiert.

Für das direkte Tonen sind Bilder auf Bromsilberpapieren nicht sehr geeignet, sehr gut dagegen die auf

den sogenannten Gaslichtpapieren. Dieser schon von verschiedenen Autoren früher erwähnte Umstand hängt mit der Art des Silberkornes zusammen. Nur ein kaltes Thiosulfat-Dextrin-Salzsäurebad und ein warmes Alaunbad tonen Bilder auf beiden Arten von Papier gleich gut. Farbig entwickelte Bilder auf Gaslichtpapieren lassen sich vorzüglich tonen und werden dabei sehr verstärkt. Zur Erklärung dieser Tatsache scheint mir eine Beobachtung wichtig, die in meinem Laboratorium in gemeinsamer Arbeit mit Dr. F. Mašín gemacht wurde, daß nämlich einige Papiere dem direkten Tonen trotzen und daß der Grund dafür in der Deckung der Sulfidfärbung durch das schwarze Oberflächenbild zu suchen ist; in einer schwachen Lösung von Farmers Abschwächer kommt es sofort in voller Intensität zum Vorschein. Besonders einige Chlorsilber- und Chlorbromsilberpapiere sind in dieser Hinsicht merkwürdig resistent. Es ist daher bei Mißlingen direkter Tonung ratsam, nach dem Auswaschen noch Behandlung mit seinem Bade zu versuchen, welches aus

Wasser	200 ccm
rotes Blutlaugensalz	1 g
Fixiernatron	20 g

besteht, und nach dem Erreichen eines braunen Tones noch einmal in wenig eisenhaltigem Wasser zu waschen.

Interessant ist auch die Entdeckung von W. B. Shaw („Brit. Journ. of Photography“ 1923, Nr. 3287), daß ein Zusatz von organischen Nitrosubstanzen das Schwefeln der Bilder durch Natriumsulfid beschleunigt. Er mischt

Wasser	100 ccm
Chlorcalcium krist.	3 g
Salmiak	1 g
Ammoniak (Dichte 0,88)	1 ccm
Nitrobenzol	1 ccm

mit 5 ccm einer 10prozentigen Natriumsulfidlösung. Wir haben festgestellt, daß es genügt, in 100 ccm gesättigtem Nitrobenzolwasser 1 g kristallisiertes Natriumsulfid aufzulösen; die Wirkung ist dieselbe wie bei dem angeführten Bade nach Shaw. In der Reihe Nitrobenzol, Nitrotoluol und Nitronaphthalin ist Nitrobenzol am wirksamsten, wie wir durch vergleichende Versuche konstatiert haben.

2. Indirektes Schwefeltonen.

Das im Bild enthaltene Silber führen wir durch ein Bleichbad in ein unlösliches Silbersalz über und verwandeln es in einem Sulfidbade in Silbersulfid, also allgemein nach dem Schema

$$2Ag^{\cdot} + S'' = Ag_2S$$

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man sie bei allen Papieren ohne Unterschied verwenden kann und gegenüber dem direkten Tonen schneller zum Ziel gelangt, sogar mit Bädern, die sich direkt nicht anwenden lassen (Thiosinamin, Thioharnsäure, Schwefelarseniat usw.). Außerdem kann man das Bleichbad so wählen, daß außer dem Silbersalz auch ein anderes, z. B. ein Blei-, Quecksilbersalz u. a. in das Bild eindringt und der Farbton des Bildes verändert werden kann. Auch gibt das Tonbad die Möglichkeit, Schwefelverbindungen in das Bild einzutragen, was beim direkten Tonen nicht zu erreichen ist.

Die Bilder müssen richtig hergestellt sein, eher brillant als matt, richtig fixiert und gewaschen.

Die Bleichbäder müssen bestimmten Bedingungen entsprechen, wenn sie sich beim indirekten Tonen bewähren sollen; sie müssen schnell reagieren, ohne die Halbtöne zu schwächen oder die Lichter zu färben; sie

dürfen die Schicht, die das Bild trägt, nicht zerstören und müssen sich schnell aus ihr auswaschen lassen.

Die Wirkung der Bäder ist von zweierlei Art:

a) Bleichbäder mit Kaliumferrizyanid reagieren nach der Gleichung:

$$Ag + K_3Fe(CN)_6 = AgK_3Fe(CN)_6$$

Ein solches Bleichbad ist die 10prozentige Lösung von rotem Blutlaugensalz. Das Bleichen geht langsam vor sich; es dauert 10 bis 20 Minuten; es läßt sich durch Beigabe einiger Tropfen Ammoniak beschleunigen, aber es besteht dabei die Gefahr, daß die Lichter geätzt werden. Die vorgeschlagenen Zugaben von Kaliumoxalat (Sedlaczek), Natriumphosphat (Greenall), Kaliumpermanganat usw. sind ohne Bedeutung und wirken höchstens durch ihre Verunreinigungen, hauptsächlich durch die Cl'Jone.

b) Sie wirken durch das freie Halogen, wie z. B. Chlor oder Bromwasser. Ihre Wirkung ist schnell, aber die Arbeit mit ihnen ist wegen des schlechten Geruches unangenehm. Sie können durch Bäder, die freies Halogen enthalten, ersetzt werden:

1. Kaliumbichromatlösung (konzentriert)	10 ccm
10prozentige Salzsäure	10 ccm
10prozentige Kaliumbromidlösung .	10 ccm
Wasser	70 ccm

Es verlaufen folgende Reaktionen:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2HCl = 2KCl + 2H_2CrO_4,$$
$$KBr + 2HCl = 2KCl + 2HBr,$$
$$H_2CrO_4 + 6HBr = CrBr_3 + 4H_2O + 3Br_4,$$
$$Ag + Br = AgBr$$

Nach dem Bleichen wäscht man so lange, bis das Wasser rein abfließt.

2. Kaliumpermanganatlösung (1 : 500) . 25 ccm
Kaliumbromidlösung (1 : 10) . . . . 10 ccm
Wasser . . . . . 65 ccm
Essigsäure . . . . . 10 Tropfen

Das Bad wirkt durch das freigewordene Brom nach der Gleichung:

$$KBr + CH_3CO_2H = CH_3CO_2K + HBr$$
$$2KMnO_4 + 16HBr = 2KBr + 2MnBr_2 + 8H_2O + 10\,Br$$
$$Ag + Br = AgBr$$

Eine bromierende Wirkung weist weiter folgendes Bad auf:

3. 10prozentige Kupfervitriollösung . . 15 ccm
10prozentige Kaliumbromidlösung . 10 ccm
konz. Salzsäure . . . . . 10 Tropfen
Wasser . . . . . 75 ccm

Das Bleichen verläuft bei Entstehung von Kupferbromür:

$$CuSO_4 + 2KBr + 2HCl = H_2SO_4 + CuBr + Br + 2KCl$$
$$CuBr + Ag + Br_2 = CuBr_2 + AgBr$$

derart, daß Kupferbromid in das Bild eindringt, das die Lichter verunreinigen würde; man muß daher nach dem Bleichen das Bild in 2prozentige Salpetersäure eintauchen, eventuell dieses Bad einigemal durch ein frisches ersetzen und zum Schluß ungefähr 10 Minuten lang waschen.

Aehnlich wirkt folgendes Bad:

4. 10prozentige Eisenchloridlösung . . 15 ccm
10prozentige Kaliumbromidlösung . 10 ccm
Wasser . . . . . 75 ccm
konz. Salzsäure . . . . . 20 Tropfen

Es verläuft hier folgende Reaktion:

$$Ag + FeCl_3 + KBr = FeCl_2 + KCl + AgBr$$

Nach dem Bleichen ist wie im vorigen Falle ein Bad

von verdünnter Salpetersäure einzureihen und gut zu waschen.

Eine jodierende Wirkung übt folgendes Bad aus:

Kaliumjodid	1	g
Jod	0.5	g
Wasser	100	ccm

denn es entsteht der Vorgang:

$$Ag + J = AgJ$$

Man kann auch die Wirkung des Ferrizyanidbades mit dem Halogenbade kombinieren, so daß das Bild Halogenid und auch Silberferrizyanid enthält.

Sehr gut bleicht folgendes Bad:

5.

10prozentige Lösung von rotem Blutlaugensalz	20	ccm
10prozent. Lösung von Kaliumbromid	7	ccm
Wasser	65	ccm

es steht im photographischen Laboratorium immer schnell zur Verfügung.

c) Die Verstärkungsbäder enthalten Lösungen schwerer Metalle, die in das gebleichte Bild eindringen, z. B. Bleiferrozyanid oder Quecksilberchlorid:

6.

10prozentige Bleinitratlösung	15	ccm
10prozentige rote Blutlaugensalzlösung	10	ccm
Salpetersäure	1	ccm
Wasser	75	ccm

Nach dem Bleichen legt man viermal nach je 4 Minuten in frische Lösung verdünnter Salpetersäure (1 : 300) ein und wäscht eine Viertelstunde lang in fließendem Wasser.

Gemäß der Reaktion:

$$K_3Fe(CN)_6 + Ag + Pb(NO_3)_2 = KAgPbFe(CN)_6 + 2KNO_3,$$

bildet sich ein Silber-Kalium-Bleiferrizyanid.

Oder es entsteht Quecksilberchlorid durch folgendes Bad:

7.	Sublimat	2 g
	Kaliumbromid	5 g
	Wasser	100 ccm

gemäß der Reaktion:

$$HgCl_2 + Ag = HgCl + AgCl$$

Nach dem Bleichen wäscht man erst dreimal in einem Bade 10prozentiger Kochsalzlösung und dann mit Wasser.

Tonen im Sulfidbade.

Bei den Vorschriften 1 bis 5 ist es gleichgültig, welches Bad man zum Bleichen anwendet, denn der resultierende Ton nach der Einwirkung eines der folgenden Bäder ist braun. Er hängt nur von der Form des anfangs ausgeschiedenen Silbers ab, also von der Zusammensetzung der Emulsion, d. i. von dem Verhältnis Ag Cl : Ag Br. Die besten Resultate erzielt man mit Bromsilberpapieren, deren Emulsion reich an Silber ist, vor allem bewähren sich Bilder auf Papieren mit Seidenglanz (z. B. Kodak Velvet). Die Bäder 6 und 7 geben ein verstärktes schwarzbraunes bis schwarzes Bild.

Zum Tonen verwendet man entweder eine 2prozentige Lösung frischen Natriumsulfids oder eine nach Absetzen geklärte Lösung von 4 g Baryumsulfid in 100 ccm Wasser.

Wir haben festgestellt, daß Polysulfidlösungen hier gegenüber Monosulfidlösungen keinen Vorteil bieten.

Tonen im schwefelantimonsaurem Bade.

Wenn wir ein Bild in einem von den Bädern 1 bis 5 bleichen und mit folgender Lösung behandeln:

Schlippesches Salz	1 g
Pottasche	1 g
Wasser	100 ccm

so entsteht infolge der Reaktion:

$$2Na_3SbS_4 + 3AgBr = Sb_2S_5 + 3Ag_2S + 6NaBr$$

ein Gemisch von Antimon- und Silbersulfid, das eine sehr lebhafte rotgelbbraune bis orangerote Schattierung hat. Bei Verdünnung der Lösung oder bei Zugabe eines alkalischen Sulfids wird der Ton mehr braun.

In diesem Tonbade erhalten mit Bad 5 gebleichte Bilder eine rötlichere und lebhaftere Färbung als mit den Bleichbädern 1 bis 4, weil im Bilde etwas gelbes Silberjodid zurückbleibt. Auf den mit den Bädern 6 und 7 gebleichten Kopien entsteht ein braunes Bild mit schwach vergilbten Lichtern.

Tonen in schwefelarsensaurem Bade.

Sehr lebhafte gelbe Farben gibt den Bildern, die nach der Art 1 bis inklusive 5 gebleicht sind, folgendes Bad:

Wasser (kochend)	100 ccm
Auripigment	6 g
Schwefel	2 g
krist. Natriumsulfid	13 g

nach Absetzen und Abgießen mit Wasser auf 1000 ccm verdünnen. Hier verläuft folgende Reaktion:

$$2Na_3AsS_4 + 3AgBr = As_2S_3 + 3Ag_2S + S_2 + 6NaBr$$

Die Tonung ist zwar für Papiere nicht von großer Bedeutung, aber sie könnte sich vielleicht für die Dreifarbenphotographie eignen. Die getonten Bilder lassen sich nach dem Auswaschen nach Braun nuancieren, wenn man sie in eine 2prozentige Kaliumbichromatlösung ein-

legt, die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist. Geben wir in ein Tonbad, welches Na_3AsS_4 enthält, eine größere Menge einer Schwefelantimoniatlösung, so erhalten wir Töne, die sich mehr einer rotbraunen Farbe nähern; feurig braune Töne entstehen, wenn wir dem Originalbade etwas alkalisches Sulfid beifügen. Es ist aber hier darauf zu achten, daß alle Bäder, die Arsen enthalten, giftig sind!

Das Tonen mit anderen löslichen Doppelsulfidsalzen ist ohne Bedeutung. Wenn wir die Lösung von Schwefelstannat anwenden, kommt nur das entstandene Silbersulfid zur Geltung; das Zinn dringt zwar in das Bild in Form von Zinnsulfid ein, aber dieses hat auch nur eine braune Farbe:

$$Na_2SnS_3 + Ag_2 = Ag_2S + SnS + Na_2S$$

Auch Lösungen von alkalischem Schwefelmolybdat, Schwefelvanadiat und Schwefelwolframat geben keine neuen Töne, denn die entsprechenden Sulfide von Molybdän, Vanadium und Wolfram reagieren nicht, und im Gegensatz zu den vorhergehenden dringen sie gar nicht in das Bild ein. Quantitative Untersuchungen ergaben nicht einmal Spuren dieser Elemente.

Tonen mit organischen Schwefelverbindungen.

Die gebleichten Bilder kann man nach dem englischen Patent Nr. 24 378 im Jahre 1910 in folgendem Bade braun färben:

Wasser	100 ccm
Thiosinamin	1.5 g
Natronlauge	1 g

Das Bad ist geruchlos, aber das Thiosinamin selber (im Grunde $C_3H_5NHCS.NH_2$ — Allylsulfoharn-

stoff) ist in ein verhältnismäßig sehr teurer Stoff. Die Beigabe verschiedener Chloride (KCl, $NiCl_2$, $CoCl_2$ und Cu Cl), wie L i a r d empfahl („Photo Club Journal" 1895, Paris), bewirkt hier keine Veränderung der Töne. Die Reaktion verläuft unter Spaltung:

$$C_3H_5NH{\cdot}CS{\cdot}NH_2 + 2AgBr = C_3H_5NH{\cdot}CN + 2HBr + Ag_2S$$

Gleich gute Resultate erzielen wir mit

Wasser	100	ccm
Thiocarbamid	0,2	g
Kalilauge	0,2	g

auf Bildern, die mit einem der in diesem Kapitel angeführten Bleichbäder gebleicht sind.

Die hier verlaufende Reaktion ist folgende:

$$2AgBr + NH_2CSNH_2 = NH_2CN + 2HBr + Ag_2S$$

Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß zum neuen Hervorrufen gebleichter Bilder auch Kombinationen der Schwefelbäder mit dem Entwickler verwendet werden können. Dieses Verfahren wurde zum erstenmal für Brenzkatechinentwickler in Verbindung mit Schlippschem Salz von E. V a l e n t a („Phot. Korrespond." 1912, S. 279) empfohlen. Gebleichte Bilder werden gewaschen und mit folgendem Entwickler behandelt:

2 Volumen von Lösung

20 g	Brenzkatechin
100 g	Natriumsulfit (kristallisiert)
1000 ccm	Wasser

mit 1 Volumen von Lösung

200 g	Soda (kristallisiert)
1000 ccm	Wasser

gemischt und zu 100 ccm dieser Mischung 2—4 ccm einer 10prozentigen Lösung von Schlippeschem Salz zugesetzt.

II. Ueber Selentonung.

Die ersten Nachrichten über die Anwendung von Selentonung auf Brom- und Chlorbromsilberpapiere datieren vom Jahre 1911 („Phot. Korrespond." 1912, S. 169), wo auch die ersten Patente angemeldet wurden.. Die ganze Literatur dieser Periode bis auf die jüngste Zeit verfolgend, haben wir geprüft, wie weit verschiedene Selenverbindungen und Selen selbst für direkte wie für indirekte Tonung verwendet werden können. Als Material diente uns Gaslichtpapier von normaler Gradation (Kraft & Steudel: Sidi-Normal) und hochempfindliches Bromsilberpapier (Kodak: Velvet-Bromid). Die bei der Selentonung wirksame Verbindung ist das Silberselenid, das in grobkörniger Form eine rein schwarze bis schwarzviolette Färbung zeigt; wenn es sich aber feinkörnig ausscheidet und besonders, wenn Selen als solches derart adsorbiert ist, daß man das Auftreten von Silberpolyseleniden annehmen kann, resultieren Töne von Braun bis Ziegelrot. Darauf weisen auch die Studien von Gebr. Lumière und Seyewetz hin („Phot. Rundschau" 1924, S. 178), in denen gefunden wurde, daß die mit Selen getonten Kopien mehr von diesem Elemente enthalten, als der Formel Ag_2Se entspricht. Je feinkörniger die angewendeten Emulsionen sind, desto leichter verläuft die Selentonung; im allgemeinen sind Gaslichtpapiere leichter als Bromsilberpapiere zur Selenbehandlung geeignet, was schon oft auch bei Schwefeltonung von verschiedenen Seiten bemerkt wurde. Wie bei der Schwefel-, können wir auch bei der Selentonung die verborgene Tonung entdecken, wenn wir das getonte Bild mit Farmerschem Abschwächer behandeln: Das Silber wird gelöst und das Silbersulfid bzw. Silberselenid kommt zum Vorschein.

In gemeinsamer Arbeit mit Herrn Dr. F. Mašín haben wir alle leicht zugänglichen Selenverbindungen systematisch zur Tonung verwendet und folgendes gefunden:

1. Direktes Tonen.

Kolloidale Lösungen von Selen, nach der elektrolytischen Methode (von Bredig) oder mit Hydrazinhydratreduktion der Lösung von Selenigsäure (nach Gutbier) zubereitet, haben gar keinen Einfluß auf das Silberbild, gleichgültig, ob wir sie direkt oder nach vorhergehendem Bleichen indirekt anwenden. Eine Zugabe von Nitrobenzol zu diesen kolloidalen Lösungen ist ebenfalls von keiner Wirkung.

Die sehr verbreitete Methode der Schwefeltonung mit Hilfe von Alaunbädern gab uns hier, in analoger Weise angewendet, kein gutes Resultat. Es wurde weiter geprüft, zu einer Lösung von Selenosulfit Dextrin und Aluminiumalaun zuzugeben und mit diesem Bade die Kopien in der Wärme zu behandeln; obwohl die Flüssigkeit freies Selen enthalten hat, zeigte das Bild keine Aenderung.

Gasförmiger Selenwasserstoff wie auch seine wässerige Lösung tonen nur sehr wenig, und die Lichter der Bäder verfärben sich gelblich. Nach 15 Minuten langer Einwirkung zeigten die Bilder nach dem Waschen und Behandeln mit Farmerschem Abschwächer nur einen rötlichen Hauch, so daß wir annehmen können, daß das Bad fast ohne jeden Einfluß war.

Die Lösungen von Seleniden oder Hydroseleniden zersetzen sich allmählich beim Kontakte mit Silberbildern und mit der Luft, und das ausgeschiedene Selen legt sich unregelmäßig in die Gelatine-

schicht ein. Man kann also diese Bäder mit Erfolg direkt nicht anwenden. Auffallend ist, daß eine gekochte und Selen ausscheidende Lösung von Kaliumselenid mit Schwefel und eine Lösung von Kaliumsulfid von ähnlicher Konzentration mit Schwefel gekocht, beide filtriert auf genau gleiche Kopien angewendet, ganz verschiedene Resultate gegeben haben; die erste Lösung, die Spuren von Selen enthielt, tont schneller und rötlicher als die andere, die nur Schwefel enthält. Analoge Verhältnisse fanden wir auch bei der Verwendung entsprechender Baryumsalze.

Ein Bad, das 1prozentige selenige Säure enthält, zeigte nach 20 Minuten noch keinen Einfluß auf Silberbilder und gab auch nach einer halben Stunde noch keine merkliche Aenderung der Farbe; aber eine Lösung:

Wasser	1000 ccm
Selenige Säure	0,2 g
wasserfreier Natriumsulfit . . .	5 g
Fixiernatron	15 g

tonte Gaslichtkopien in kurzer Zeit schön violett. Bilder auf Bromsilberpapier mußte man länger in diesem Bade lassen. Diesem Rezepte am nächsten stehen die Vorschriften des Patentes der Firma Kraft & Steudel (D. R. P. Nr. 376911), welche als Grundlage zur Verfertigung des „Elephant"-Tonbades dienen:

Wasser	1000 ccm
Selenige Säure	1 g
Kaliummetabisulfit	10 g
Fixiernatron	200 g
Zinknitrat	50 g

Dieses Bad tont auch ohne Zinknitratzugabe Gaslichtpapiere in einer Zeit von etwa 20 Minuten direkt

braunviolett; Anwesenheit von Zinknitrat vergrößert allerdings die Tonungsgeschwindigkeit. Die selenige Säure (5 ccm 1prozentige Lösung) färbt sich nach Mischen mit einer Lösung von Natriumsulfit (100 ccm 1prozentiger Lösung) anfangs gelb, dann orange, bleibt ungetrübt. Wahrscheinlich verlaufen hier die Reaktionen:

$$3H_2SeO_3 + Na_2S = 3H_2O + Na_2SO_3 + 3Se$$
$$2Na_2S + 3Se = 3Na_2SeS \text{ respective}$$
$$Na_2SO_3 + Se = Na_2SeSO_3$$

Ein in diesem Bade behandeltes Bild auf Gaslichtpapier erhält schon binnen 15 Minuten einen dunkelbraunen Ton. Wenn wir 50 ccm 1prozentiger Natriumsulfidlösung mit 50 ccm mit Nitrobenzol gesättigten Wassers und 5 ccm einer 5prozentigen Lösung seleniger Säure mischen, so können wir konstatieren, daß die Reaktion schneller verläuft und die Tonung eine hellere Schattierung annimmt.

Die selenige Säure, mit Salzsäure gemischt, tont direkt, wie es schon das D. R. P. Nr. 283205 (vorm. E. Schering) anführt. In einem Bade von

Seleniger Säure	1 g
Wasser	100 ccm
konz. Salzsäure (ch. r.)	5 ccm

verläuft die Tonung auf Gaslichtpapieren sehr rasch, während Bromsilberpapiere eine Frist von ungefähr 20 Minuten verlangen. Die Nuance ist warmbraun.

Anstatt der angesäuerten Lösung von seleniger Säure kann man mit demselben Erfolge ein Bad von:

1prozentiger Lösung von selenigsaurem Natron	100 ccm
konzentrierter Salzsäure	5 ccm

benutzen. Andere Säuren arbeiten nicht so gut wie Salzsäure.

Eine dem Natriumthiosulfat analoge Selenverbindung von der Form $Na_2Se_2O_3$ scheint nicht zu existieren, unsere Versuche, sie herzustellen, mißlangen bis jetzt, und die Fachliteratur führt sie auch nicht an. In einer Lösung von selenigsaurem Natrium löst sich das Selen gar nicht (auch nicht nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler) und die Flüssigkeit übt nach dem Erkalten keine Einwirkung auf die Kopien aus. Wenn wir eine Lösung von selenigsaurem Natrium mit Schwefel lange genug kochen, färbt sie sich mit ausgefallenem Selen rot und tont auch nicht.

Die Selensäure in 1prozentiger Lösung tont weder direkt noch mit Natriumhydrosulfit, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat oder Natriumsulfid gekocht oder angesäuert.

Das pulverförmige Selen löst sich in warmer Natronlauge und es entsteht eine braune Natriumselenid neben Natriumselenit enthaltende Flüssigkeit:

$$6NaOH + 5Se = 2Na_2Se_2 + Na_2SeO_3 + 3H_2O,$$

die schon in einer Viertelstunde auf Gaslichtpapieren violettbraune Verfärbung gibt, Bilder auf Bromsilberpapieren aber nur wenig anfärbt. Die Lichter laufen in beiden Fällen ein wenig rötlich an, was man sehr gut durch Beigeben von Natriumsulfit zum Bade vermeiden kann.

Man mische folgende Lösungen:

a) 1 g pulverförmiges Selen, eingetragen in eine Lösung von 2 g Aetznatron in 25 ccm Wasser,
b) 2 g Natriumsulfit in 50 ccm Wasser

und benutze das Bad sofort zum Tonen; durch unnötiges Stehen verliert es an Stärke. Aehnlich gut wirkt anstatt des Natriumsulfits eine Zugabe von Natriumsulfid; wir nehmen auf die ganze Menge von a) 50 ccm 1prozentiger Natriumsulfidlösung.

Eine Flüssigkeit, die sich durch Lösung von Selen in Kaliumzyanidlösung ergibt und die Verbindung KCNSe (Kaliumselenozyanid) enthält, ist sehr unbeständig, tont weder direkt noch indirekt, ja auch nicht einmal nach Zusatz von Salzsäure oder Kaliummetabisulfit oder Natriumsulfid.

Ein Bad aus einer Auflösung von Selen in Natriumsulfidlösung war der erste Selentoner, der sich in der Praxis einbürgerte und fabrikmäßig nach den Patenten der Rheinischen Emulsions-Fabrik (D. R. P. 283 513) hergestellt wurde. Nach dem Patent löst man in 500 ccm Wasser 100 g Natriumsulfid und 10 g pulveriges Selen und verdünnt mit 10 bis 20 Teilen Wasser. Wahrscheinlich ist auch der jetzige Mimosa Carbon Toner in Pulverform ein Präparat, das durch Verdunsten einer ähnlichen Lösung im Vakuum oder in einem indifferenten Gase entsteht. Auf Chlorbromsilberpapier gibt dieses Bad schon in einer Zeit von fünf Minuten einen schönen braunen Ton; Bromsilberpapiere nehmen sehr langsam Selen in das Bild und geben bessere Resultate auf indirektem Wege. Zur Beschleunigung des Tonens empfahl Valenta („Phot. Korrespondenz“ 1922, S. 170) eine Zugabe von Brenzkatechin, und zwar 5 bis 10 ccm einer Lösung 1 : 100 zu 50 ccm konzentriertem Bade. Nach unseren Erfahrungen ist der Einfluß nicht sehr auffallend; eine gewisse Beschleunigung konnten wir auch nach dem Hinzufügen von Nitrobenzolwasser oder Ammonium-

sulfozyanat feststellen. Von günstiger Wirkung auf die Haltbarkeit des Tonbades ist nach dem Patente der Firma vorm. Schering (D.R.P. Nr. 335 672) das Verdünnen mit 20prozentiger Lösung von Natriumsulfit statt mit Wasser. Die Lichter bleiben in ihm ohne jede Anfärbung, obwohl die Tonungszeit sich verlängert. Die Firma Mimosa A.-G. (D.R.P. Nr. 337 869) empfiehlt, zu ihrem auf 1 : 8 verdünnten Selentoner (Carbon) auf je 100 ccm noch 10 ccm gesättigte Borsäurelösung zuzusetzen, was einen günstigen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Tonens ausübt. Angelaufene Lichter des getonten Bildes klärt man in 10prozentiger Lösung von Kaliummetabisulfit.

Bei unseren systematisch ausgeführten Untersuchungen konnten wir weiter die Erscheinung feststellen, daß eine Lösung von Selen in Natriumsulfid, mit überschüssigem Schwefel gekocht, rascher und auch ausgiebiger tont als die ursprüngliche Lösung von Schwefel in Natriumsulfid (siehe auch oben). Es scheint, daß der Schwefel das Selen fast vollständig aus der Lösung verdrängt und daß nur kleinste, mittels feiner Draggendorfscher Probe feststellbare Selenspuren diesen starken Einfluß ausüben; Selenspuren spielen also im gewöhnlichen Schwefelsulfidtonungsbad eine große Rolle als Katalysator.

Analog wirken die Lösungen von Selen und Baryumsulfid, die in dem D.R.P. Nr. 403 588 von der Firma Graphicus, Hamburg, beschrieben sind.

Die Firma Farbenfabriken vorm. F. Bayer in Leverkusen ist Patentinhaberin des D.R.P. Nr. 371 968, in welchem die Darstellung eines Selentonbades beschrieben ist, das aus 10 g Natriumschwefel-

karbonat und 0,5 g Selen, in einer kleinen Menge Wasser gelöst und auf 500 ccm Inhalt verdünnt, besteht. Die Lösung ist von rotbrauner Farbe und riecht nach Schwefelkohlenstoff. Sie tont ohne jeden Zusatz Gaslichtpapiere schnell schön rötlichbraun; Bromsilberpapiere zeigen in nassem Zustande Sepiatöne, die aber nach dem Trocknen fast schwarz aussehen. Indem wir aber auf das Bild den Farmerschen Abschwächer einwirken lassen, können wir feststellen, daß auch hier eine tiefgehende Aenderung eingetreten ist; wir erhalten jetzt sehr schöne braune Töne, die ins Rosa spielen. Die Lösung ist nicht beständig und scheidet Selen aus. Ganz ähnlich verhält sich eine Selenlösung in Baryumsulfokarbonat.

Wie die Reaktionen hier verlaufen, können wir nicht genau sagen, weil es uns nicht gelang, die Verbindungen Na_2CSeS_2 und Na_2CSe_3 darzustellen; vermutlich findet beim Kochen nicht eine Synthese gemäß der Formel

$$2Na_2CS_3 + Se = Na_2S_2 + CS_2 + NaCSe_2Se,$$

sondern eine Zersetzung:

$$Na_2CS_3 + Se = CS_2 + Na_2SeS,$$

so daß das Tonen nur mit gewöhnlichem Selenosulfid ausgeübt wird.

Ausgezeichnet löst sich das Selen in einer warmen Sulfitlösung. Nach der Analogie mit Schwefelverbindungen sollte nur Natriumselenosulfit entstehen:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S\,SO_3 = Na_2S_2O_3 \text{ (Natriumhyposulfit).}$$
$$Na_2SO_3 + Se = Na_2SSeO_3$$

also eine dem Natriumhyposulfit ähnliche Verbindung. Aber schon Rathke (Journ. f. prakt. Chemie 95, 1) zeigte, daß hier neben ein wenig Natriumhyposulfit auch Natriumselentrithionat entsteht. Weil die Lösungen von

Kalium-, Natrium- und Magnesiumselenosulfiten sich durch Erwärmen zersetzen, suchte Rohlender sie in Gestalt von Rubidium- und Caesiumsalzen zu isolieren, was ihm mit gutem Erfolg gelang (D.R.P. Nr. 368 669); diese Lösungen tonen sehr schön, sind aber ungemein teuer. Ein spezielles Selentonbad ist in dem Patente der Leonar-Werke (D.R.P. Dr. 419 428 und 422 297) beschrieben: Selen wird mit den Lösungen von Karbonaten, Sulfiten, Aetzammoniak, Aetzalkalien, Aminbasen und anderen alkalisch reagierenden Substanzen kochend behandelt und Natriumhydrosulfit zugesetzt, bis Selen mit grüner Farbe in Lösung geht.

Die Resultate sind gut und die Bäder genügend beständig.

1prozentige Selenosulfitlösung tont weder Bromsilber noch Gaslichtpapiere; sie ist nicht haltbar, und schon nach kurzer Zeit scheidet sich das Selen aus. Um sie stabiler zu machen, wurde sie mit 1prozentiger Kaliumbisulfitlösung verdünnt; aber auch in diesem Bade war nach 20 Minuten keine merkliche Veränderung des Silbers wahrzunehmen. Eine zehnprozentige Mischung von Selenosulfit und gewöhnlichem Sulfit tont Gaslichtpapiere in 10 Minuten, und nach dem Waschen und Trocknen entsteht ein braunes Bild. Parallelversuche mit ähnlich entwickelten Bildern geben bei Behandlung mit Farmerschem Abschwächer einen rötlichen Ton. Wie zu sehen ist, zeigt das Selenosulfit in verdünnten Lösungen keine besondere Tonungskraft, aber man kann mit diesem Bade recht gut einfach fixierte Bilder auf Auskopierpapieren tonen, wie es von der Fabrik Mimosa (D. R. P. Nr. 301 019) schon im Jahre 1917 geraten wird.

In diesem Patent sind folgende Vorschriften angeführt:

1. 0,5 g rotes amorphes Selen wird mit 500 ccm 20prozentiger Natriumsulfitlösung wiederholt geschüttelt. Die filtrierte Lösung tont direkt aus dem Fixierbade herausgeholte Gaslichtkopien in schön purpurbraunem Ton. Bilder auf gewöhnlichen Kopierpapieren werden in dem gleichen, aber verdünntem Bade getont.

2. 2,5 g gewöhnliches Selen in gut pulverisiertem Zustande wird mit 250 ccm warmer konzentrierter Natriumselenitlösung eingerührt und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben einige Stunden gekocht. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte und verdünnte Flüssigkeit tont Bilder auf Kopierpapieren und Entwicklungspapieren schnell und gut.

3. Unter Erwärmen digeriert man amorphes Selen mit starker Lösung von saurem Natriumselenit und wendet die klar abgegossene oder filtrierte Flüssigkeit zum Tonen wie in den vorigen Beispielen an.

Es wurde das nach der ersten Vorschrift zubereitete Bad benutzt; gut ausgewässerte Bilder wurden unter steter Bewegung getont und die zum Tonen erforderliche Zeit gemessen. Schwarze Bilder auf Chlorbromsilberpapieren begannen nach 30 Minuten den Ton in Braun zu ändern. Ferner wurden schwarze Bilder direkt von dem Fixierbade ohne jedes Waschen in diese Flüssigkeit übertragen und in ihr behandelt. Wie zu sehen ist, arbeiten wir in diesem Falle schon mit dem kombinierten Einfluß von Selenosulfit und Natriumhyposulfit und mit Spuren von Natriumsilberhyposulfit, welche als Katalysatoren fungieren und die Ueberführung in Selensilber beschleunigen können. Gaslichtbilder sind schon in einer

Viertelstunde durch und durch getont, Bromsilberbilder erfahren keine bemerkbare Aenderung. Sehr rasche Tonung zeigen farbig entwickelte Bilder auf Papieren von „Fogas"- oder dem ehemaligen „Pan"-Typus; in 10 Minuten ist die Ueberführung beendet. Gut fixierte und gewaschene Bilder auf Zelloidinpapier tonen in diesem Bade sehr schnell, werden aber dabei abgeschwächt, so daß wir das Bad etwa mit 5 Teilen Wasser verdünnen müssen, um gute Erfolge zu erzielen.

Alle im Handel vorkommenden Tonungsflüssigkeiten enthalten Fixiersalz, was ihnen größere Tonungskraft und längere Lebensdauer verleiht. Ein solcher Toner ist der Firma Chemische Fabrik auf Aktien vorm. Schering (D.R.P. Nr. 280679) geschützt und wird wahrscheinlich als das bekannte Senol auf den Markt gebracht: Man kocht 1 g Kaliumsulfit und 1 g Kaliumselenosulfit und 5 g Kaliummetabisulfit in 30 ccm Wasser und nimmt auf 10 ccm dieser Lösung 20 ccm 20prozentiger Fixiernatronlösung. Es tont Bilder auf Gaslichtpapier direkt braun; die auf Bromsilberpapier zeigen keine bemerkbare Reaktion, weisen aber, mit Farmerschem Abschwächer behandelt, eine schöne Abschattierung auf.

Sehr rasche Toner gaben uns die Bäder, welche neben Natriumselenosulfit noch Natriumsulfid enthalten. Ein solches Bad erhalten wir, wenn wir eine Lösung von 2,5 g Kaliummetabisulfit und 2 g Kaliumkarbonat in 50 ccm Wasser kurz kochen, um die Kohlensäure auszutreiben, nach dem Erkalten auf 50° C 0,5 g pulverförmiges Selen zugeben, nochmals bis zur Lösung erwärmen, dann 20 g kristallisiertes Natriumsulfid zufügen und mit abgekochtem Wasser auf 100 ccm Volumen verdünnen. Zum Tonen nimmt man 1 Teil dieser

Stammlösung und verdünnt mit 15—20 Teilen abgekochten Wassers. Die Bilder auf Chlorbromsilberpapieren tonen schon nach 5 Minuten; Bromsilberbilder müssen genügend lange im Bade bleiben und nach dem Waschen noch mit Farmerschem Abschwächer behandelt werden, um den braunroten bis roten Stich zu zeigen.

Noch bessere Resultate bekommen wir mit folgender leicht zu bereitender Lösung: 5 g schwarzes pulverisiertes Selen und 2 g Aetzkali (ch. r.) werden in 15 ccm Wasser aufgelöst, mit einer Lösung von 2,5 g Kaliummetabisulfit in 25 ccm Wasser gemischt, kurz gekocht und mit abgekochtem Wasser auf 50 ccm gebracht. Zum Tonen von Gaslichtpapieren nehmen wir 5 ccm von dieser Stammlösung und geben 60 cm 1prozentiger Natriumsulfidlösung zu; für Bromsilberpapiere ist es besser, Stammlösung mit 60 ccm 1prozentiger Natriumsulfidlösung und 30 ccm konzentrierten Nitrobenzolwassers (d. i. Wasser, das mit Nitrobenzol durch gutes Schütteln gesättigt ist) anzusetzen, um rascher zum Ziele zu kommen. Gleichwohl ist hier keine Spur einer Veränderung zu sehen, und wir müssen nach dem Waschen noch mit Farmerschem Abschwächer einen braunen Ton oder mit einer Jodjodkaliumlösung (2 g Kaliumjodid, 0,5 g Jod und 50 ccm Wasser) einen feurig orangeroten hervorrufen.

Wenn man in einer Natriumselenitlösung Selen sehr lange kocht, erkalten läßt und mit ihr Gaslichtsilberpapiere behandelt, so zeigt sich gar keine Tonung, wahrscheinlich deshalb, weil sich keine Verbindung vom Typus $Na_2Se_2O_3$ bildet. Negative Resultate gaben uns auch Bäder, welche wir durch Kochen von Selen in einer der wässerigen Lösungen von Thiosinamin, Schwefelharnstoff oder Fixiernatron erhielten.

Aus allen diesen Experimenten geht hervor, daß für direkte Tonung praktisch nur folgende Vorschriften eine Bedeutung haben:

Satt entwickelte Kopien auf beliebigen Entwicklungspapieren werden gut fixiert, gewaschen und dann 20 Minuten in einem von folgenden Bädern behandelt:

I. Selen	0,5	g
krist. Natriumsulfid	5	g
abgekochtes Wasser	25	ccm

zum Tonen 1 : 25 verdünnt,

oder

II. Natriumselenit oder selenige Säure	1	g
krist. Natriumsulfid	8	g
abgekochtes Wasser	50	ccm

zum Tonen 1 : 20 verdünnt

und nach dem Tonen abermals gewaschen.

Die Resultate sind dieselben wie bei den im Handel vorkommenden Präparaten (Mimosa, Carbon Toner, Senol Satrap usw.); ein schöner, angenehm wirkender brauner Ton.

2. Indirektes Tonen.

Bilder auf Gaslicht- wie auch auf Bromsilberpapieren wurden mit einem der folgenden Bleichbäder behandelt:

1. Blutlaugensalzbleichbad:		
Wasser	250	ccm
Kaliumbromid	6	g
rotes Blutlaugensalz	5	g
2. Jodjodkaliumbleichbad:		
Wasser	100	ccm
Kaliumjodid	2	g
Jod	0,5	g
3. Sublimatbleichbad:		
Wasser	200	ccm
Quecksilberchlorid	1	g
Kaliumbromid	2	g

Nach Anwendung von 1 und 2 wurde gut gewaschen; nach Bleichen in 3 wurde das Bild erst in sehr verdünnte Salpetersäure gelegt, dann gewaschen und im nassen Zustande mit allen Flüssigkeiten, die zu direktem Tonen gedient haben, behandelt (siehe voriges Kapitel). Es sollen hier nur die positiven Resultate angeführt werden.

Bleichbad Nr.	Tonbad	Resultat auf dem Bilde	Resultat auf den Lichtern	Beständigkeit des Bades
1.	2% oiger Kaliumselenidlösung	rotbraun	ein roter Hauch	nicht beständig
1.	80 ccm 1% Na_2S-Lösung, 10 ccm 1% Natriumselenitlösung	sattbraun	reine Weiße	ziemlich beständig
1.	do.	violettbraun	do.	do.
1.	1 g Selen und 2,5 g Aetzkali in 15 ccm Wasser, dann verdünnt auf 200 ccm	rotbraun	ein roter Hauch	do.
2.	do.	rötlich	do.	do.
1. 2.	0,5 g Selen und 5 g Natrium sulfid (kryst.) in 25 ccm Wasser, dann mit ausgekochtem Wasser 1 : 25 verdünnt	rötlichbraun	reine Weiße	do.
3.	do.	schwarz	angelaufen	do.
1.	0,5 g Selen und 10 g Natriumsulfokarbonat in 100 ccm Wasser und auf 500 ccm verdünnt	sattbraun	ein geringer farbiger Anlauf	genug beständig
1. 2.	2% oiger Lösung von Natriumselenoarseniat	rotbraun	Lichter rötlich angelaufen	wenig beständig
1. 2.	2%oiger Lösung von Monosulftriselenoarseniat	braunviolett	Lichter ein wenig angelaufen	do.
1. 2.	2%oiger Lösung von Disulfodiselenoarseniat	rotbraun	Lichter fast rein	do.
1.	2%oiger Lösung von Trisulfomoselenarseniat	gelblich wenig ausgeprägt	Lichter fast rein	do.
1.	2%oiger Lösung von Natriumselenoantimoniat	braunviolett	gelbe Lichter	do.
1.	do.	braunschwarz	do.	do.

III. Ueber Tellurtonung.

Die Analogie zwischen Selen und Tellur gab Anlaß zum Experimentieren mit verschiedenen Salzen wie Tellurig- und Tellursäure in Lösungen von alkalischen Sulfiden, Sulfiten und Thiocarbamid, ferner mit Auflösungen des Tellurs in Natriumsulfit- und Natriumsulfidlösungen zum Zweck direkter Tonung auf Bromsilber- und Gaslichtpapier.

Es wurde festgestellt, daß Tellur nicht in das Bild eindringt und daß verschiedene Aenderungen lediglich den anderen anwesenden Substanzen, wie z. B. Sulfiden, zuzuschreiben sind.

Auch indirekte Tonungsweise zeigte keine wichtigen Resultate.

Das Bad der Schering-Kahlbaum A.-G. (D. R. P. Nr. *292 352*), das für Auskopierpapiere bestimmt ist, läßt sich für unsere Zwecke nicht verwenden.

E.

Anwendung von Gold- und Platinsalzen.

I. Ueber das Tonen mit verschiedenen Goldbädern.

Seinerzeit, als die Mehrzahl der photographischen Bilder auf Auskopierpapier hergestellt und mit Goldsalzen getont wurde, als noch in den ersten Kriegsjahren nur Produkte in sog. photographischem Braun zu sehen waren, wurde der schwarze Ton der Entwicklungspapiere nicht geschätzt. Mit vollem Recht fühlte der gute Geschmack sich durch sie nicht befriedigt, denn sie zeigten keine so schönen Einzelheiten in den Schatten. Bilder auf Entwicklungspapieren kann man aber nicht so leicht durch

gewöhnliches Vergolden in Braun verändern; viele Goldbäder haben entweder gar keinen Einfluß auf das schwarze Silberbild oder einen nur sehr geringen, was alles mit der besonderen Struktur des ausgefällten Silbers in Zusammenhang steht.

Ohne hier auf eine sehr große Zahl von resultatlos verlaufenen Experimenten näher einzugehen, beschränke ich mich nur auf die, welche positive Resultate ergeben haben und praktisch verwendbar sind.

1. Direktes Tonen.

Normal entwickelte Bilder auf Gaslichtpapieren (z. B. Sidi) wurden gut fixiert und gewaschen in folgendes Bad gebracht:

Kaliumjodid	5 g
destilliertes Wasser	100 ccm

dazu 24 ccm einer 1prozentigen Lösung von braunem Goldchlorid zusetzen und mit Wasser so weit verdünnen, daß die Lösung die Farbe von Sherry erhält.

In diesem Bade wurde so lange getont, bis das Bild keine weitere Aenderung zeigte und die Lichter sich blau gefärbt hatten. Jetzt wurde in saurem Fixierbad fixiert und gut ausgewaschen. Es resultierte ein schöner graublauer Ton.

Bilder, die auf Bromsilberpapier verfertigt waren, kann man im Ton in Graublau umwandeln, wenn man sie nach gutem Fixieren und Waschen 20 Minuten lang in folgendem Goldbad bei ständiger Bewegung tont:

destilliertes Wasser	100 ccm
Rhodanammonium	2 g
1prozentige Lösung von braunem Goldchlorid	6 ccm

Nachdem sich der schon erwähnte graublaue Ton gebildet hat, wird gut gewaschen.

Ziemlich reichlich exponierte und satt in braunschwarzem Ton (z. B. auf Fogaspapier) in folgendem Bade entwickelte Bilder

konz. Hydrochinonlösung	20 ccm
10prozentige Kaliumbromidlösung .	5 ccm
destilliertes Wasser	125 ccm

(wobei konzentrierte Hydrochinonlösung aus 100 ccm destilliertem Wasser, 1,8 g Hydrochinon und 10 g Natriumsulfit besteht), werden gewaschen, fixiert und nochmals gewaschen; dann überträgt man sie in die Lösung:

destilliertes Wasser	100 ccm
konz. Salzsäure (ch. r.)	10 ccm
1prozentiges braunes Goldchlorid .	6 ccm

Nach 15 Minuten ständiger Bewegung des Bades erhalten die Bilder einen grauen Ton.

2. Indirektes Tonen.

Bilder auf Entwicklungspapieren, die ein wenig überbelichtet und überentwickelt sind, werden gut fixiert, gewaschen und dann gebleicht mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser, die mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuert ist. Die ein wenig braun angelaufenen Lichter werden in einer Lösung von saurem Natriumsulfit [Natriumbisulfit (1 : 20)] von dem Manganoxyddioxydhydrat befreit, gewaschen und getrocknet. Dieses jetzt Chlorsilber enthaltende Bild wird dem Lichte exponiert, bis sich alles in purpurnes Silber verfärbt; dann geht man mit ihm in ein Goldbad:

destilliertes Wasser	100 ccm
Rhodanammonium	2 g
1prozentige Lösung von braunem Goldchlorid	6 ccm

bis die Farbe in schön tiefblauen Ton umschlägt. Danach wird nochmals gut gewaschen.

Aehnlich wie in der vorigen Vorschrift werden ein wenig überexponierte und überentwickelte Kopien gebleicht, dann der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt und die jetzt purpurnen Bilder in folgender sauren Goldlösung in violett umgewandelt:

destilliertes Wasser	100 ccm
Salzsäure, konz., ch. r.	10 ccm
1prozentige Goldchloridlösung . . .	6 ccm

Dann wird kurz gewaschen.

Normal entwickelte und nach dem Fixieren gewaschene Kopien werden in dem Bade:

destilliertes Wasser	200 ccm
Quecksilberchlorid (Sublimat) . . .	1 g
Kaliumbromid	2 g

gebleicht, dann in zweimal erneuerter, sehr verdünnter Salpetersäure (1 : 50) gebadet, gewaschen und getrocknet. Direkt nach dem Trocknen oder nach dem Anlaufen im Lichte wird ein Rhodangoldbad (100 ccm Wasser, 2 g Rhodanammonium und 6 ccm 1prozentige Goldchloridlösung) angewendet, bis eine dunkelviolette Färbung entsteht. Nach dem Waschen wird getrocknet.

II. Goldtonung nach dem Schwefeln.

Gut entwickelte Bilder werden erst in einem Bade:

2prozentige Natriumsulfidlösung . .	50 ccm
Nitrobenzolwasser	50 ccm
(durch Schütteln von Nitrobenzol mit destilliertem Wasser zu bereiten)	

so lange belassen, bis sie je nach Sorte des Papiers einen braungelben oder gelben Ton zeigen; nach gutem Waschen werden sie mit Rhodangoldbad (siehe voriges Beispiel) übertont. Die erzielten Töne sind von sehr

schöner roter Farbe. Am Schluß wird nochmals gewaschen.

Die Bilder werden so behandelt wie im vorigen Falle (II) und dann mit Rodenschem Goldbad behandelt:

Wasser (destilliertes)	50 ccm
Kaliumjodid	2,5 g
1prozentige Goldchloridlösung . .	12 ccm

wozu noch so viel Wasser zugegeben wird, bis es so dunkel wie Sherrywein aussieht. Nach 15 Minuten langer Einwirkung wird mit saurem Fixierbad geklärt, gut gewaschen und getrocknet. Der resultierende Ton ist braungelb.

Wir verfahren in derselben Weise wie voriges Mal und übertonen den durch Schwefeltonung geänderten schwarzen Ton der Entwicklungskopien weiter durch folgendes Boraxgoldbad:

Wasser	130 ccm
Borax	1 g
1prozentige Lösung von braunem Goldchlorid	8 ccm

das einen schön lichtbraunen Ton erzeugt, der nach 20 Minuten erscheint; dann wird gewaschen.

Auch alle indirekten Schwefeltonungsarten sind gut anwendbar. Der Arbeitsgang ist aber zu kompliziert, und viele Manipulationen können, wenn nicht akkurat gearbeitet und peinliche Sauberkeit beachtet wird, die Ursache verschiedener Mißerfolge sein.

Ein etwas überexponiertes und überentwickeltes Bild wird unter Anwendung von einem der auf den Seiten 121 beschriebenen Bäder gebleicht, gewaschen und geschwefelt. Dazu nimmt man entweder ein gewöhnliches Natriumsulfidbad oder eines, welches Natriumsulfarseniat (Seite 106) oder Schlippesches Salz enthält (Seite 105 und 106).

Nach gutem Waschen wird die Kopie mit Goldbad behandelt. Alle Goldbäder, die in diesem Artikel beschrieben sind, können verwendet werden, woraus sich purpurne, rotbraune bis braune Töne ergeben, die bei guter Ausführung einen sehr vornehmen Eindruck machen.

III. Andere Kombinationen mit Goldtonung.

Kopien, die mit Ferrizyanbädern behandelt sind und Berliner- oder Turnbulls Blau, Hachettebraun enthalten, oder die unter Anwendung von Kobaltsalzen violett oder mit Uranylsalzen rotbraun getont waren, lassen sich mit Goldbädern gar nicht verändern; das gleiche gilt für Bilder, die mit Selentonbädern behandelt waren. Bei oberflächlicher Beurteilung der Einwirkung des Rhodangoldbades auf rotbraune, durch Uranylferrizyanbäder gefärbte Abzüge, welche blauschwarzen Ton erhalten, könnte man der Meinung sein, daß hier eine Uebertonung vor sich gegangen ist, aber die Sache liegt anders. Das Uranylferrozyan wird im Goldbade gelöst, und dieses letztere reagiert dann auf das Silberbild. Wir können dieselben Resultate erhalten, wenn wir die schwarz entwickelten Bilder mit Rhodangoldbad direkt behandeln.

IV. Tonung mit Bädern, die Platinelemente enthalten.

Die schwarz entwickelten Silberbilder weisen mit gewöhnlichem Platinbade:

Wasser	100 ccm
1prozentiger Kaliumplatinchlorid . .	12 ccm
Phosphorsäure (D 1.2)	2 ccm

keine Aenderung auf.

Bilder mit Lösungen, wie Chlorwasser, $KMnO_4$ und HCl, $HgCl_2$ und KBr, $K_2Cr_2O_7$ mit HCl, $CuSO_4$ und KBr, $FeCl_3$ mit HCl, $PbNO_3$ und $K_3Fe(CN)_6$ gebleicht und mit Sonnenbestrahlung verfärbt, geben mit dem erwähnten Platinbade nur eine nicht besonders schöne graue bis graublaue Färbung, deren Wert den Kosten nicht entspricht.

Bilder, die mit Zyanprozessen getont sind, nehmen Platin nicht an; auch solche, die direkt oder indirekt mit Schwefel oder Selen getont sind, bleiben im Platinbad unverändert. Gelb durch Natriumsulfarseniat, orange mit Schlippeschem Salz getonte Bilder erhalten im Platinbade einen dunklen, sehr schön braunen Ton. Obwohl diese Art des Tonens anwendbar wäre, können wir sie nicht empfehlen, weil sie für gewöhnliche Zwecke zu kompliziert ist.

Aehnliche Wirkung wie Platinsalze haben auch Salze, welche ein zur Platingruppe gehöriges Element enthalten.

Uebersicht über gute Rezepte.

Rote Töne:

Purpur — Seite

Mit Kupferferrozyanid 48
Mit indirekter Schwefel- und Goldtonung 127

Violettpurpur bis Braun

Mit Selenbad nach Kraft und Steudel 111
Anwendung von Selenbädern und Bleichen . . . 122

Orangerot

Mit Schlippe'schem Salz 106
Mit Selentonung 120

Ziegelrot

Durch Entwickeln 16

Kupferrot

Mit Kupferferrozyanid 48, 49

Rotbraun

Durch Entwickeln 13
Mit Uranylferrozyanid 41, 42 43, 44
Mit Kupferferrozyanid 48
Gebleicht und mit Kupferferrozyanid getont und weiter mit Anilinfarbstoffen verfärbt (für Diapositive) 78, 80
Mit Selentonung (direkt) 119, 120
(indirekt) 122

Rotviolett

Mit Kupferferrozyanid 49, 51
Mit Kobaltsalzen 54, 55

Kirschrot

Mit Kupferferrozyanid 49

Rötlichbraun

Durch Entwickeln 16
Mit Schwefeltonung 94
Mit Selentonung 116

Rotgelb Seite
Gelblicht und in schwefelantimonsaurem Bade behandelt 106
Mit Silberjodid und Silbersulfid 106
Mit Schwefel- und Goldtonung 127

Gelbe Töne:

Reingelb
Mit Vanadiumsalzen 58
Mit Chromgelb 90
Bleichung und Tonung mit Natriumsulfarseniat . . 106

Orangegelb
Durch Entwickeln 13, 22, 23
Gebleicht und mit Schlippe'schem Salz getont . . 106

Gelbbraun
Durch Entwickeln 13
Mit Kupferferrozyanid und Natriumsulfid 51
Mit Schwefeltonung 73
Mit altem Fixierbad 93
Mit Natriumsulfid und Nitrobenzol 100
Gebleicht und mit Thiosinamin getont 107
Gebleicht und mit Thiocarbamid getont 108
Mit Schwefel- und Goldtonung 127

Braune Töne:

Lichtbraun
Durch Entwickeln in Gegenwart von Desensitoren 22
Gebleicht und mit Uranylferrozyanid getont . . . 71
Mit Schwefeltonung nach Lumière 94, 95
Mit Schwefel- und Goldtonung 127

Orangebraun
Durch Entwickeln in Gegenwart von Desensitoren 23

Sepiabraun
Durch Entwickeln 13
Mit Uranylferrozyanid 43
Gebleicht und mit Uranylferrozyanid getont . . . 74
Mit Schwefeltonung 96, 99
Bleichung und Tonung mit Schwefelbädern . 102—105
Mit Selentonung 114

Braunschwarz

Seite
Durch Entwickeln 15
Durch Kombinationen der Schwefelbäder mit dem Entwickler 108
Mit Selentonung 116

Violettbraun

Für Diapositive mit Anilinfarbstoffen . . . 78, 82
Mit Selentonung 112, 113

Braunrot

Durch Entwickeln 16
Gebleicht und mit Cu-Salzen behandelt . . 71, 74
Gebleicht und mit Co-Salzen behandelt 71
Mit Uranylferrozyanid 45
Mit Selentonung 120, 121

Kaltbraun

Mit Uranylferrozyanid 42
Mit Vanadiumsalzen und Ammoniak 59
Mit Schwefeltonung 93

Dunkelbraun

Durch Entwickeln 13
Mit Uranylsalzen 44
Mit Selentonung 112

Warmbraun

Mit Uranylferrozyanid 44
Mit Schwefeltonung 93, 94
Mit Selentonung (direkt) 112
Mit Selentonung (indirekt) 122

Rosabraun

Mit Uranylferrozyanid 46
Gebleicht und mit Kupferferrozyanid getont . . . 71

Purpurbraun

Seite
Gebleicht und mit Co- und Fe-Ferrozyan getont . 73
Mit Selentonung 118

Grüne Töne:

Rein grün

Für Diapositive mit Anilinfarbstoffen 78, 84
Mit Chromgelb und Pariserblau 90, 91

Malachitgrün

Mit UO_2- und Fe-Zyansalzen 60
Mit Titaneisenzyansalzen 61
Mit Co-Salzen 69

Olivgrün

Durch Entwickeln 13, 16
Mit UO_2 und Fe-Zyansalzen 60

Grünschwarz

Durch Entwickeln 13

Grünbraun

Mit Uranylferrozyanid 46

Grasgrün

Durch Entwickeln 17
Mit Vanadium- und Eisenzyansalzen 61

Gelbgrün

Mit Chromgelb und Berlinerblau 90

Blaue Töne:

Sattblau

Mit Berlinerblau nach Vogel 33
Gebleicht und mit Berlinerblau getont . . . 70, 74

Dunkelblau

Mit Berlinerblau 34, 35

Blaurot

Seite
Für Diapositive mit Anilinfarbstoffen 80

Kaltblau

Gebleicht und mit Berlinerblau getont 70
Für Diapositive mit Anilinfarbstofflösungen . 78, 84

Graublau

Mit Berlinerblau 35
Mit Goldbad 124

Purpurblau

Mit Goldbad indirekt 125

Blauschwarz

Mit Goldbad . . . . . 123 ff.

Blauviolett

Violett, mit Co-zyansalzen getont 66
Uebertont mit Eisenalaunlösung 66
Mit Goldbad indirekt 126

Indigoblau

Violett, mit Co-zyansalzen getont 66
Uebertont mit Ferrosulfatlösung 66

Blaugrün

Für Diapositive mit Anilinfarbstoffen 78, 84

Schwarze Töne:

Durch Entwickeln 13
Mit Schwefeltonung 105

Graue Töne:

Mit Goldbad 125
Mit Platintonung 129

UNABHÄNGIG WERDEN SIE

von den Fehlerquellen des Selbstansetzens durch unsere Tonbäder in konzentr. Lösungen und in genau dosierten Tabletten!

SENOL

für violettbraune bis rötlichbraune Töne. Nichtätzende und geruchlose Einbadtonung auf kaltem Wege für Kunstlichtpapiere, besonders für Satrap-Fogas und Satrap-Extra-Hart.

In konzentr. Lösung zu 1/40, 1/20, 1/10, 1/4, 1/2, 1/1 Liter.

SATRAP-SEPIA-TABLETTEN

für Sepia-Töne. Geruchlose, kalte Schwefeltonung (Bleichbad und Tonbad). Für Entwicklungspapiere und Diapositive. In Schachteln zu 6 Röhren für je 200 ccm Bleich- und Tonbad.

SATRAP-FÄRBE-TABLETTEN

Geruchlose Einbadtonungen für blaue, grüne, braune und ockerrote Töne auf Entwicklungspapieren, Diapositiven und Kino-Positivfilms.

Als kombinierte Packung mit 8 Röhrchen zum 5 maligen Ansetzen von je 100 ccm Blau-, Grün- oder Braun- und Röteltonung sowie als Einzelpackung entweder für Blau-, Grün- oder Braun- und Röteltonung für je 5 der genannten Tonbäder zu je 100 ccm.

SATRAP-TONFIXIERBAD

Als Goldtonfixiersalz in Patronen und Dosen für Auskopier-Papiere sowie als Goldtonfixierbad flüssig.

SCHERING-KAHLBAUM A. G.

Photo-Abteilung Berlin-Spindlersfeld

Photofreund-Belichtungs-Tabelle

Nach Berechnungen von Prof. Dr. P. V. Neugebauer
Herausgegeben von Fr. Willy Frerk
Mit auswechselbarem Aufnahmeregister für ca. 200 Aufnahmen

Preis 75 Pf.

Die universelle Belichtungstabelle des modernen Amateurs für Aufnahmen jeder Art. Kein Schieber! Kein Multiplizieren oder Dividieren! Nach einfacher Addition von etwa drei Zahlen ist das Resultat ohne weiteres ablesbar!

Schützen Sie sich vor Fehlresultaten durch die Photofreund-Belichtungs-Tabelle!

Enthalten sind Tabellen über Empfindlichkeit von orthochromatischen Platten und Filmen / Verzögerungsfaktoren der Gelbfilter / Belichtungszeit für bewegte Objekte / Aufnahmen bei künstlichem Licht! / Aufnahmeobjekte und Wetterlage / Aufnahmen bei Magnesiumlicht: Boehm's Sonne in der Westentasche — Blitzlicht / Beginn der Schärfe bei Einstellung auf „Unendlich" / Naheinstellung auf „Unendlich".

Zu beziehen durch jede Photohandlung!

Verlag Guido Hackebeil A.-G., Berlin SW 48

GETTY RESEARCH INSTITUTE
3 3125 01716 0306

VERLAG GUIDO HACKEBEIL A.G. BERLIN

PHOTOFREUND-BÜCHEREI